

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/019439 A1

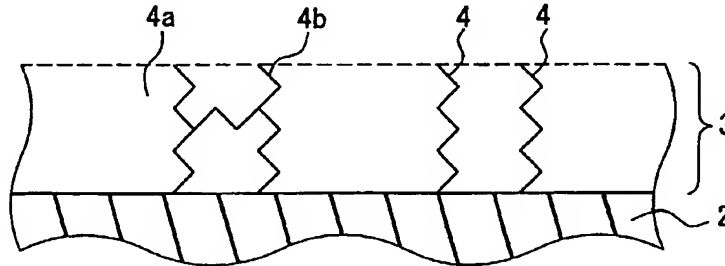
(51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10, H01B 1/06
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009368
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-217247 2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市
大字門真1006番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 美濃 規央
(MINO, Norihisa) [JP/JP]; 〒631-0033 奈良県 奈良
市 あやめ池南 8-1-30-B601 Nara (JP). 北條 伸彦
(HOJO, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒572-0004 大阪府 寝屋川
市 成田町9-25 Osaka (JP). 田中 あおい (TANAKA, Aoi)
[JP/JP]; 〒543-0051 大阪府 大阪市 天王寺区 四天王
寺 1-13-4 Osaka (JP). 秋山 崇 (AKIYAMA, Takashi)
[JP/JP]; 〒562-0005 大阪府 箕面市 新稲 5-15-B-203
Osaka (JP). 岡田 行広 (OKADA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒
576-0021 大阪府 交野市 妙見坂 3-8-303 Osaka (JP). 湯
浅 浩次 (YUASA, Kohji) [JP/JP]; 〒573-1176 大阪府 枚
方市 渚東町 8-17 Osaka (JP). 稲富 友 (INATOMI, Yuu)
[JP/JP]; 〒570-0034 大阪府 守口市 西郷通 1-24-11
Osaka (JP). 山本 泰右 (YAMAMOTO, Taisuke) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE MEMBRANE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY USING THIS AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 電解質膜とこれを用いた膜電極接合体および燃料電池



(57) Abstract: An electrolyte membrane (1) has ionic conductivity and includes a base (2) and organic molecules having an ion exchange group. By chemically combining the organic molecules with the surface of the base (2), an organic molecule membrane (3) is formed. Ions are conducted through the ion exchange groups in the organic molecule membrane (3). The electrolyte membrane has a different composition from conventional ones and has ion conductivity.

(57) 要約:

本発明の電解質膜は、イオン伝導性を有する電解質膜（１）であって、基材（２）と、イオン交換基を有する有機分子とを含み、有機分子が、基材（２）の表面と化学的に結合して有機分子膜（３）を形成しており、有機分子膜（３）中のイオン交換基を介してイオンが伝導される。このような電解質膜とすることによって、従来とは構成が異なる、イオン導電性を有する電解質膜を得ることができる。



〒544-0033 大阪府 大阪市 生野区勝山北4-1-41 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電解質膜とこれを用いた膜電極接合体および燃料電池

技術分野

本発明は、電解質膜とこれを用いた膜電極接合体および燃料電池に関する。

背景技術

近年、省エネルギーやエミッション削減の観点から燃料電池の開発が盛んに行われている。燃料電池は、使用する電解質の種類によって、
10 酸型、アルカリ型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型（P E F C：高分子電解質型ともいう）などに分類される。なかでもP E F Cは、低温での動作が可能、出力密度が大きいなどの特長を有しており、車載用の電源や家庭用コジェネレーションシステムなどへの実用化が進められている。

15 従来、P E F Cに用いられる電解質（高分子電解質）は、ポリパーフルオロカーボンスルホン酸からなる電解質膜（P F S A膜）が一般的である（例えば、D u P o n t社製N a f i o n（R））。しかしながら、N a f i o nを始めとするP F S A膜には、いくつかの問題点がある。

20 例えば、製造コストの大きさが挙げられる。原料として用いるパーフルオロモノマーは高価であり、また、重合、成膜などのプロセスにおいても通常の汎用ポリマーの製造プロセスに比べて工数が必要であることがその原因と考えられている。このため、燃料電池全体の材料コストに占める電解質膜のコストが非常に大きく、燃料電池の普及に大きな障害

となっている。現在、この問題に対して様々な取り組みが行われており、炭化水素を主成分とする、より低コストの高分子電解質膜の開発が進められている。しかし、N a f i o nを始めとするP F S A膜と同等のイオン伝導度と耐久性とを有しながら低コストの高分子電解質膜を製造

5 することは非常に困難であり、根本的な解決には至っていない。

発明の開示

このような状況を鑑み、本発明は、従来とは構成が異なる電解質膜と、これを用いた膜電極接合体（M E A）および燃料電池とを提供すること

10 とを目的とする。

本発明の電解質膜は、イオン伝導性を有する電解質膜であって、基材と、イオン交換基を有する有機分子とを含み、前記有機分子が、前記基材の表面と化学的に結合して有機分子膜を形成しており、前記有機分子膜中の前記イオン交換基を介してイオンが伝導される。

15 本発明の電解質膜では、前記イオン交換基が、フォスフォニル基、フォスフィニル基、スルフォニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、フォスフオン基、フォスフィン基、スルフォン基、スルフィン基、メルカプト基、エーテル結合基、ニトロ基、水酸基、第4級アンモニウム基、アミノ基およびリン酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含ん

20 でいてもよい。

本発明の電解質膜では、前記有機分子の分子量が、1 0 0 0 0以下であっていてもよい。

本発明の電解質膜では、前記有機分子が、カップリング剤によって前記基材の表面と化学的に結合していてもよい。

25 本発明の電解質膜では、少なくとも1つの前記有機分子が、隣接する前記有機分子と化学的に結合していてもよい。

本発明の電解質膜では、前記有機分子膜の膜厚が、0.1 nm以上500 nm以下の範囲であってもよい。

本発明の電解質膜では、前記有機分子膜が、単分子膜であってもよい。

- 5 本発明の電解質膜では、前記有機分子膜が、単分子膜を複数層累積した構造を含む単分子累積膜であってもよい。

本発明の電解質膜では、前記基材が粒子および繊維から選ばれる少なくとも1つの形状を有し、前記電解質膜が前記基材の集合体を含んでいてもよい。

- 10 本発明の電解質膜では、多孔質膜をさらに含み、前記基材が粒子および繊維から選ばれる少なくとも1つの形状を有し、前記電解質膜が、前記基材を前記多孔質膜の空孔の内部に配置させた構造を含んでいてもよい。

- 15 本発明の電解質膜では、前記基材が、折り畳まれたフィルム状であってもよい。

本発明の電解質膜では、前記基材の表面と、前記電解質膜の膜面とが互いに垂直の関係にあってもよい。

本発明の電解質膜では、前記基材が、捲回されていてもよい。

- 20 本発明の電解質膜では、前記基材が蛇腹状に折り畳まれていてもよい。

本発明の電解質膜では、前記基材が、多孔質膜であってもよい。

- 25 本発明の電解質膜では、前記多孔質膜には、膜面に垂直な方向に前記多孔質膜を貫通する複数の貫通孔が形成されており、前記有機分子は、前記貫通孔の内面と化学的に結合して有機分子膜を形成していてもよい。

本発明の電解質膜では、前記多孔質膜の膜面に平行な方向に切断した

前記貫通孔の断面積が、前記多孔質膜の厚さ方向に変化していてもよい。

本発明の電解質膜では、前記多孔質膜には、前記貫通孔に接続した細孔がさらに形成されており、前記細孔の両端は開放端であってもよい。

- 5 本発明の電解質膜では、前記細孔の両端が前記貫通孔に接続していてもよい。

本発明の電解質膜では、前記細孔の一方の端が前記貫通孔に接続しており、前記細孔の他方の端が前記多孔質膜の膜面に接続していてもよい。

- 10 本発明の電解質膜では、前記基材が、金属、金属酸化物、ガラス、セラミック、粘土、カーボン、樹脂およびシリカから選ばれる少なくとも1種の材料を含んでいてもよい。

- 本発明の電解質膜では、前記基材が、遷移金属酸化物、アルミナ、フッ素系樹脂、アラミド樹脂、シリコーン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂
15 およびメラミン樹脂から選ばれる少なくとも1種の材料を含んでいてもよい。

本発明の電解質膜では、複数の前記基材を含んでいてもよい。

本発明の電解質膜では、気体吸着法によって測定した前記基材の単位体積あたりの比表面積が、 $100\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上であってもよい。

- 20 本発明の電解質膜では、前記基材の空孔率を ε （体積％）、前記貫通孔の平均孔径を d （nm）としたときに、 ε と d とが以下の式に示す関係を満たしてもよい。

$$(4 \times \varepsilon) / d > 10$$

- 本発明の電解質膜では、前記基材の空孔率を ε （体積％）、前記貫通
25 孔の平均曲路率を τ としたときに、 ε と τ とが以下の式に示す関係を満たしてもよい。

$$\varepsilon / \tau^2 < 20$$

本発明の電解質膜では、前記貫通孔の内部に存在する空隙を充填するように、前記有機分子膜における前記基材と結合している面とは反対側の膜面の上に、物質をさらに配置してもよい。

5 本発明の電解質膜では、前記物質が、撥水性の物質であってもよい。

本発明の電解質膜では、前記物質が、有機物および無機物から選ばれる少なくとも1種の材料を重合した物質であってもよい。

次に、本発明の膜電極接合体は、請求項1に記載の電解質膜と、カソード電極と、アノード電極とを含み、前記電解質膜を、前記カソード電極と前記アノード電極との間に配置している。

次に、本発明の燃料電池は、請求項1に記載の電解質膜と、カソード電極と、アノード電極とを含み、前記電解質膜は前記アノード電極および前記カソード電極によって挟持されており、前記アノード電極に燃料を供給する燃料供給部と、前記カソード電極に酸化剤を供給する酸化剤供給部とを含んでいる。

本発明の燃料電池では、前記燃料が、水素および炭化水素から選ばれる少なくとも1種の気体または液体を含んでいてもよい。

本発明の燃料電池では、前記燃料がメタノールを含んでいてもよい。

20 図面の簡単な説明

図1は、本発明の電解質膜の一例を示す模式図である。

図2は、本発明の電解質膜における有機分子の状態の一例を説明するための図である。

図3A～図3Cは、本発明の電解質膜に用いられる有機分子の一例を説明するための図である。

図4は、本発明の電解質膜の別の一例を示す模式図である。

図 5 は、本発明の電解質膜のまた別の一例を示す模式図である。

図 6 A ～ 図 6 C は、本発明の電解質膜のさらにまた別の一例を示す模式図である。

図 7 A ～ 図 7 B は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を示す模式図である。

図 8 は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を示す模式図である。

図 9 は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を示す模式図である。

図 10 は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を示す模式図である。

図 11 は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を示す模式図である。

図 12 は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を示す模式図である。

図 13 は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を示す模式図である。

図 14 は、貫通孔を有する基材のモデルの一例を示す模式図である。

図 15 は、本発明の電解質膜の上記とは別の一例を説明するための模式図である。

図 16 A ～ 図 16 C は、本発明の電解質膜の製造方法の一例を示す模式工程図である。

図 17 は、本発明の膜電極接合体の一例を示す模式図である。

図 18 は、本発明の燃料電池の一例を示す模式図である。

図 19 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

図 20 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

図 2 1 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

図 2 2 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

5 図 2 3 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

図 2 4 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

10 図 2 5 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

図 2 6 は、実施例において用いた有機分子を説明するための図である。

図 2 7 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

15 図 2 8 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

図 2 9 は、実施例において形成した有機分子膜を説明するための図である。

図 3 0 は、実施例において用いた前駆体を説明するための図である。

20

発明の実施形態

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施の形態において、同一の部分に同一の符号を付して、重複する説明を省略する場合がある。

25 最初に、本発明の電解質膜について説明する。

図 1 は、本発明の電解質膜の一例を示す模式図である。図 1 に示す電

解質膜 1 は、イオン伝導性を有する電解質膜であって、基材 2 と、イオン交換基を有する有機分子とを含んでいる。有機分子は、基材 2 の表面と化学的に結合して有機分子膜 3 を形成しており、有機分子膜 3 中のイオン交換基を介してイオンが伝導される。なお、図 1 に示す例では、電
5 解質膜 1 は、電解質膜 1 の双方の膜面（一方の主面と他方の主面と）をつなぐ貫通孔が形成された基材 2 を含んでいる。また、有機分子は、上記貫通孔の内面と化学的に結合して有機分子膜 3 を形成している。本発明の電解質膜は、このような構成に限定されない。その他の構成（例えば、基材 2 の形状のバリエーションなど）については後述する。また、
10 図 1 では説明を分かりやすくするためにハッチは省略する。以降の図においても同様にハッチを省略する場合がある。

このような電解質膜 1 とすることによって、従来とは構成が異なる電解質膜とすることができる。また、イオン伝導度（イオン伝導性）に優れる電解質膜とすることができる。また、必ずしもフッ素化ポリマーを用いる必要がないため、従来の P F S A 膜に比べてより低コストの電解質膜とすることができる。その他、基材を含むことによって、強度および／または成形加工性に優れる電解質膜とすることができる。なお、これらの効果は選択的であり、本発明の電解質膜は、これらの効果を同時に満たす必要は必ずしもない。電解質膜が含む有機分子の種類、有機分子膜の形状、基材の形状、材質などを選択することによって、これら効果を選択することができる。
20

本発明の電解質膜において、イオンは有機分子が有するイオン交換基により伝導される。電解質膜の内部をイオンが全体として伝導される方向は特に限定されない。電解質膜として必要な特性に応じて任意に設定
25 すればよく、基材の形状、有機分子の種類、有機分子膜の形状などを選択することによって設定できる。燃料電池に用いる場合、イオンが全体

として伝導される方向は、例えば、電解質膜の双方の膜面をつなぐ方向、例えば、図 1 に示す矢印 A の方向とすればよい。

伝導されるイオンの種類は特に限定されない。有機分子が有するイオン交換基を選択することによって、任意に設定することができる。例えば、本発明の電解質膜では、上記イオン交換基が、フォスフォニル基（ $-\text{HPO}$ ）、フォスフィニル基（ $-\text{H}_2\text{PO}$ ）、スルフォニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、スルフィニル基（ $-\text{SO}-$ ）、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、フォスフォン基（ $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ）、フォスフィン基（ $-\text{HPO}(\text{OH})$ ）、スルフォン基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、スルフィン基（ $-\text{SO}_2\text{H}$ ）、メルカプト基（ $-\text{SH}$ ）、エーテル結合基（ $-\text{O}-$ ）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、第 4 級アンモニウム基（ $-\text{NH}_4^+$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）およびリン酸基（ $-\text{PO}_4$ ）から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を含んでいてもよい。なかでも、フォスフィニル基、カルボキシル基、スルフォン基が好ましい。有機分子がこのようなイオン交換基を有することによって、水素イオン（ H^+ ）を良好に伝導する電解質膜とすることができる。このため、一般的に P E F C に用いられる高分子電解質膜の代わりに、燃料電池に使用することができる。また、水素イオン伝導性を利用して、各種ガスセンサ、電気化学キャパシタ、二次電池、一次電池などの電気化学素子などにも用いることができる。また、高いイオン交換能を有することから、イオン交換膜、酸触媒などにも用いることもできる。

また、有機分子中におけるイオン交換基の位置は特に限定されない。例えば、有機分子の主鎖の末端にイオン交換基が配置されていてもよいし、主鎖の中央付近に配置されていてもよい。その他、有機分子の側鎖中や側鎖の末端にイオン交換基が配置されていてもよい。例えば、イオン交換基を主鎖の中央付近あるいは側鎖に配置すれば、有機分子をさら

にその上に積層する（累積する）ことができるため、イオン交換基を多く含む電解質膜とすることができる。

本発明の電解質膜では、有機分子の分子量が10000以下であってもよい。なかでも、上記分子量が5000以下であることが好ましく、
5 1000以下であることがさらに好ましい。換言すれば、重合体であるよりも、単量体、もしくは、例えば数層～数十層程度の単量体の積層体であることが好ましい。例えば、基材を含み、分子量が上記範囲よりもずっと大きい高分子を介してイオンを伝導する電解質膜に比べると、基材の形状の自由度を向上させたり、および／または、イオン導電率を向
10 上させたり、および／または、燃料のクロスオーバーを抑制したりすることができる。なぜなら、例えば、基材が貫通孔を有する場合、上記貫通孔の内部にイオン伝導性を有するポリマーを充填するよりも、分子量が上記範囲である有機分子を用いて有機分子膜を形成する方がイオン交換基を特定の場所に（例えば、集中して）配置することができるからである。なお、分子量とは、例えば、重量平均分子量であればよい。また、
15 有機分子の分子量の下限は特に限定されないが、例えば、17以上であればよい。

有機分子の分子長は特に限定されず、例えば、0.1nm～500nmの範囲であればよく、0.1nm～2nmの範囲が好ましい。このような有機分子は、基材の表面により均一に配置できると考えられる。このため、イオン伝導度により優れる電解質膜とすることができる。

本発明の電解質膜における化学的な結合は、特に限定されず、例えば、共有結合、イオン結合、配位結合、金属結合および水素結合から選ばれる少なくとも1種の結合であればよい。有機分子が、活性水素を有する
25 かまたは付与した基材の表面と共有結合を形成していてもよい。また、上記化学的な結合が、脱離反応によって形成される共有結合であって

もよく、酸素原子を介する結合であってもよい。このような結合は、有機分子にカップリング剤を用いた場合、有機分子とカップリング剤とを組み合わせ用いた場合などに形成することができる。

換言すれば、本発明の電解質膜では、有機分子は、カップリング剤によって基材の表面と化学的に結合していてもよい。より安定した有機分子膜とすることができる。カップリング剤は特に限定されず、例えば、その末端基がクロロシラン、メトキシシランおよびエトキシシランから選ばれる少なくとも1種を含むシランカップリング剤であればよい。また、例えば、その主鎖部分が直鎖状のアルキル基、あるいは、フルオロアルキル基であってもよい。なお、主鎖部分が直鎖状のアルキル基である場合、その炭素数は、例えば2～50の範囲、好ましくは8～20の範囲である。また、シランカップリング剤の分子長は、例えば、0.5 nm～3.8 nmの範囲である。基材の表面において、有機分子がより均一に配置された有機分子膜を形成することができる。このため、イオン伝導性などの特性により優れる電解質膜とすることができる。

また、有機分子とカップリング剤とは同一の分子であってもよい。即ち、例えば、有機分子の末端基が上述したようなシラン基であると同時に、上述したようなイオン交換基を有する有機分子であってもよい。また、有機分子は最初からイオン交換基を有していなくてもよく、基材の表面と化学的に結合した後にイオン交換基を有していてもよい。即ち、イオン交換基を有していない有機分子を基材の表面と化学的に結合させた後に、有機分子にイオン交換基を付与してもよい。

本発明の電解質膜では、少なくとも1つの有機分子が、隣接する有機分子と化学的に結合していてもよい。図2は、このような電解質膜の基材の表面を拡大した模式図である。図2に示す有機分子膜3は、イオン交換基を有する有機分子4、4aおよび4bを含んでおり、有機分子4

a と、有機分子 4 a に隣接する有機分子 4 b とが化学的に結合している。このような構造によって、加水分解や酸化などに対する耐久性に優れる有機分子膜 3 とすることができる。また、イオン交換基をより均一に配置した有機分子膜 3 とすることもできる。

- 5 このとき、隣接する有機分子間の結合が、有機分子の側鎖を介する結合であってもよい。また、上記側鎖が、一部または全部の水素がフッ素に置換されたアルキル基を含んでいてもよい。より耐久性に優れる有機分子膜 3 とすることができる。

有機分子膜の膜厚は、特に限定されず、例えば、0.1 nm 以上 50
10 0 nm 以下の範囲である。なかでも、0.1 nm 以上 2 nm 以下の範囲であることが好ましく、0.3 nm 以上 1 nm 以下の範囲であることが特に好ましい。有機分子膜の厚さは、例えば、有機分子の分子長、有機分子の累積数などを調整することによって制御できる。

本発明の電解質膜では、有機分子膜が単分子膜であってもよい。イオン交換基をほぼ均一に配置することができるため、イオン伝導性などの特性により優れた電解質膜とすることができる。また、有機分子膜の上に、イオン交換基を含む単分子膜がさらに積層されていてもよい。

ここで、本発明の電解質膜における有機分子の一例を示す。本発明の電解質膜では、例えば、有機分子が、その分子内に SH 基、 SiX_nY_m 基（ただし、X は、ハロゲンおよび炭素数 8 以下のアルコキシ基から
20 選ばれる少なくとも 1 種であり、Y は、炭素数 8 以下の炭化水素基を少なくとも 1 つ含む芳香環置換基、水素原子、炭素数が 8 以下の炭化水素基、および、フェニル基から選ばれる少なくとも 1 種である。また、n および m は、0 あるいは正の整数であり、かつ、 $n + m = 3$ を満たす数値である。）および、図 3 A ~ 図 3 B に示す官能基から選ばれる少なくとも 1 種を含む有機分子であってもよい。ただし、図 3 A ~ 図 3 B に
25

において、 $A_1 \sim A_6$ は、 $-(CH_2)_sCOOH$ (s は、 $0 \sim 3$ の範囲の整数)、 $-(CH_2)_tOH$ (t は、 $0 \sim 3$ の範囲の整数)、および、 $-(CH_2)_uNVW$ (u は、 $0 \sim 2$ の範囲の整数、 V および W は、それぞれ独立に、炭素数8以下の炭化水素基を少なくとも1つ含む芳香環置換基、水素原子、炭素数8以下の炭化水素基、および、フェニル基から選ばれる少なくとも1種である。)から選ばれる少なくとも1種である。なお、このような有機分子である場合、基材が金属であれば、例えば、基材と S 原子との間で金属結合を形成していてもよいし、基材の金属と配位結合を形成してもよい。または、基材の表面の活性水素とシロキサン結合を形成してもよい。また、本例の有機分子では、結合性基がシラン基である例を挙げたが、 Si 以外にも、 Ti 、 Ge 、 Sn 、 Zr 、 Hf などの場合でも同様である。もちろん基材と上記有機分子との間でその他の結合を形成してもよい。

本発明の電解質膜における基材について説明する。

本発明の電解質膜における基材の形状、材料、構造などは、その表面において上述した有機分子との間で化学的な結合を形成できる限り、特に限定されない。ただし、電解質膜を燃料電池に用いる場合は、燃料や水、発電時の副生成物として考えられる蟻酸、酢酸などの弱酸に対して溶解しない材料であり、電氣的に絶縁である必要がある。なお、電氣的に絶縁とは、基材が全体として絶縁であればよく、例えば、金属からなる基材の場合、その表面が、金属酸化物や樹脂などで絶縁処理されていればよい。

例えば、基材が、金属、金属酸化物、ガラス、セラミック、粘土、カーボン、樹脂およびシリカから選ばれる少なくとも1種の材料を含んでいてもよい。より具体的な例としては、遷移金属酸化物、アルミナ、フッ素系樹脂、アラミド樹脂、シリコーン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂

およびメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の内容料を含んでいてもよい。これら材料は、電解質膜として必要な特性や、電解質膜の形状、有機分子の種類などに応じて任意に設定すればよい。多孔質の基材が必要である場合、例えば、シリカゲル、ゼオライト、チタニア、アルミナなどのポーラスセラミクス、ポリイミド、ポリウレタン、ポリフェノール、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどを用いてもよい。その他、基材の材料については、基材の形状などに応じて後述する場合がある。

また、基材の表面が表面処理されていてもよい。表面処理とは、いわゆる化学処理あるいは物理処理であればよい。より具体的には、例えば、酸化反応、還元反応、特異基の形成、濡れ性の変化（表面エネルギーの変化）など、基材の表面の活性化を促す処理であればよい。その他、必要に応じて、フッ素化処理などのように基材の表面を不活性化する処理を行ってもよい。

図４に本発明の電解質膜の一例を示す。図４に示す電解質膜１では基材２が粒子状であり、電解質膜１はこのような基材２の集合体を含んでいる。このような電解質膜は、例えば、基材２の表面に有機分子膜３を形成した後に、加圧成形などで膜状に成形することによって形成してもよい。また、例えば、基材２を加圧成形などで膜状に成形した後に、基材２の表面に有機分子膜３を形成してもよい。電解質膜１の形成にあたっては、例えば、無機あるいは有機のバインダー（結合剤）を混合してもよいし、基材２の表面に形成した有機分子膜３同士を結合させてもよい。なお、基材２は、図４に示す粒子状である他に、繊維状であってもよく、繊維状の基材と粒子状の基材とを混合して用いてもよい。なお、図４では、電解質膜１の一部の領域Ｂを別に拡大して示している。（図５における領域Ｃについても同様である）

また、図 4 に示す電解質膜 1 では、基材 2 自身が多孔質であってもよい。基材 2 の内部にも有機分子膜を形成することができる。

図 5 に本発明の電解質膜の別の一例を示す。図 5 に示す電解質膜 1 は、多孔質膜 5 をさらに含み、基材 2 が粒子および繊維から選ばれる少なくとも 1 つの形状を有している。また、電解質膜 1 は、基材 2 を多孔質膜 5 の空孔の内部に配置させた構造を含んでいる。

基材が粒子状である場合、その平均粒径は特に限定されず、例えば、 $0.02\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であればよい。また粒子の形状なども特に限定されない。基材が繊維状である場合、そのサイズなどは特に限定されない。

また、本発明の電解質膜では、基材が折り畳まれたフィルム状であってもよい。このような電解質膜とすることによって、上述したような多孔質膜を用いることなく電解質膜を得ることができる。また、後述する、基材自身が多孔質膜である必要も必ずしもない。さらに、P F S A 膜のようにパーフルオロモノマーを必ずしも用いる必要がないため、製造工程を簡略化することができ、より低コストの電解質膜とすることができる。さらに、膜厚を自由に設定することができるため、強度に優れる電解質膜とすることも可能である。また、基材と基材との間隔を $5\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 程度にすることができるため、燃料のクロスオーバーを抑制した電解質膜とすることも可能である。なお、電解質膜の膜厚は、例えば、 0.2 mm 程度とすることができる。

図 6 A ～ 図 6 C に、このような電解質膜の一例を示す。図 6 A および図 6 B に示す電解質膜 1 は、イオン伝導性を有する電解質膜 1 であって、捲回されたフィルム状の基材 2 と、イオン交換基を有する有機分子とを含んでいる。また、有機分子は、基材 2 の表面と化学的に結合して有機分子膜 3 を形成している。有機分子膜 3 中のイオン交換基を介して、

基材 2 の表面に平行な方向（例えば、図 6 A に示す矢印の方向）にイオンを伝導することができる。

5 なお、図 6 B は、図 6 A に示す電解質膜 1 を上方から見た模式図である。また、図 6 A および図 6 B は、基材 2 が折り畳まれている状態を説明するために、電解質膜の一部を拡大した模式図である。電解質膜 1 は、例えば、図 6 C に示すような形状をしており、図 6 C に示す電解質膜 1 の一部（点線部）を拡大したものが、図 6 A および図 6 B に相当する。図 6 A および図 6 B に示す渦巻の部分（帯状の基材 2 における長辺の部分）は、図 6 C に示す電解質膜 1 の膜面 4 の一部に対応している。以下に説明する図 7 A および図 7 B についても同様に、本発明の電解質膜の一部を拡大した模式図であり、帯状の基材 2 における長辺の部分が、電解質膜 1 の膜面の一部に対応している。

15 図 7 A および図 7 B に、基材が折り畳まれたフィルム状である電解質膜の別の一例を示す。図 7 A および図 7 B に示す電解質膜 1 では、基材 2 が蛇腹状に折り畳まれている。基材 2 上には、図 6 A ～図 6 C に示す例と同様に有機分子膜 3 が形成されており、有機分子膜 3 中のイオン交換基を介して、基材 2 の表面に平行な方向（例えば、図 7 A に示す矢印の方向）にイオンを伝導することができる。なお、図 7 B は、図 7 A に示す電解質膜 1 を上方から見た模式図である。

20 本発明の電解質膜では、イオンが伝導される方向は、有機分子膜の膜面に平行な方向である。このため、図 6 A ～図 6 C および図 7 A ～図 7 B に示すような電解質膜 1 とすることによって、イオンが伝導される方向を電解質膜の膜面に対して垂直な方向（図 6 A および図 7 A に示す矢印の方向）にできる。このとき、電解質膜のイオン伝導度を最も大きく
25 することができる。

換言すれば、本発明の電解質膜では、基材の表面と電解質膜の膜面と

が互いに垂直の関係にあってもよい。同様に、イオンが伝導される方向を電解質膜の膜面に対して垂直な方向にできるため、電解質膜のイオン伝導度を最も大きくすることができる。

フィルム状の基材に用いる材料は、フィルム状にすることができる材料である限り、特に限定されない。例えば、樹脂などの高分子材料や金属酸化物などの無機材料などを用いればよい。なかでも、強度などの観点から、ガラス、シリカ、アルミナおよびチタニアから選ばれる少なくとも1つの無機材料と、高分子材料との複合材料が好ましい。例えば、高分子材料からなるフィルムをベースとして、その表面に上記無機材料層を形成した多層構造の基材であってもよい。このように、表面に無機材料層を形成した場合、基材の表面に有機分子膜をより容易に形成することができる。

フィルム状の基材の厚さは特に限定されず、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲であればよい。また、基材は、多孔質膜であっても無孔の膜であってもよい。無孔の膜である場合、基材の厚さ方向へのイオンの伝導を抑制することができる。このため、例えば、図6A～図6Cおよび図7A～図7Bに示すような電解質膜1とすれば、電解質膜の膜面に対して垂直な方向にのみイオンを伝導することができ、よりイオン伝導に優れる電解質膜とすることができる。

フィルム状の基材の折り畳み方（折り畳みのパターン）も特に限定されない。例えば、図6A～図6Cに示すように基材を捲回してもよいし、図7A～図7Bに示すように基材を蛇腹状に折り畳んでもよい。電解質膜として必要な特性に応じて任意に設定すればよい。基材を捲回する際には、例えば、金属、ガラスなどからなる巻き芯を準備し、その周囲に基材を捲回させてもよい。用いる巻き芯の断面の形状は特に限定され

ず、例えば、円形状、楕円形状、多角形状などであればよい。また、巻き芯は、基材を捲回した後に取り除いてもよいし、取り除かなくてもよい。巻き芯を取り除いた場合、巻き芯が存在した部分に、イオン伝導性を有する電解質を配置してもよい。このとき配置する電解質には、有機分子膜とは異なる材料を用いてもよい。また、最初から巻き芯を用いず

5 5 基材を捲回させてもよい（例えば、図6A～図6Cに示す例では、巻き芯を用いず基材2を捲回させている）。基材を折り畳む際には、基材を折り返す長さが全体に均一であっても、不均一であってもよい。

折り畳まれているフィルム状の基材同士の間隔は、特に限定されない

10 10 0。例えば、5 nm～50 μmの範囲、好ましくは、5 nm～10 nmの範囲である。このように基材同士の間隔を、数 nmのオーダーとできるため、燃料などのクロスオーバーが抑制された電解質膜とすることも可能である。

有機分子膜は、フィルム状の基材の一方の主面だけに形成されていてもよいし、表と裏の双方の主面に形成されていてもよい。基材の双方の表面に有機分子膜が形成されている場合、電解質膜のイオン伝導度をより向上させることができる。

上述のように、基材が折り畳まれたフィルム状である電解質膜は、膜厚を大きくすることができ、また、無機材料と高分子材料との複合材料などの様々な材料を基材に用いることができる。さらに、基材を無孔とすることも可能である。このため、より強度に優れる電解質膜とすることができる。例えば、燃料電池に組み込んだ場合、セルの締め付け圧力のバラツキなどにより耐えられる、強度に優れる電解質膜とすることができる。

25 25 また、本発明の電解質膜では、基材が多孔質膜であってもよい。なかでも、多孔質膜には、膜面に垂直な方向に多孔質膜を貫通する複数の貫

通孔が形成されており、有機分子は、上記貫通孔の内面と化学的に結合して有機分子膜を形成していることが好ましい。さらに、多孔質膜の膜面に平行な方向に切断した貫通孔の断面積が、多孔質膜の厚さ方向に変化していることが特に好ましい。

5 図 8 に、このような電解質膜の一例を示す。図 8 に示す電解質膜 1 では、多孔質膜である基材 2 とイオン交換基を有する有機分子とを含んでいる。ここで、多孔質膜（基材 2）には、膜面に垂直な方向に多孔質膜を貫通する複数の貫通孔が形成されている。また、有機分子は、貫通孔の内面と化学的に結合して有機分子膜 3 を形成しており、多孔質膜の膜面に平行な方向に切断した貫通孔の断面積が、多孔質膜の厚さ方向に変化している。なお、本明細書における「貫通孔の断面積」とは、多孔質膜あるいは電解質膜 1 の膜面に平行な方向に貫通孔を切断した面の断面積をいう。

このような電解質膜 1 では、有機分子膜 3 が膜面に垂直な方向に形成
15 されているため、膜面に垂直な方向にイオン伝導パスが形成されており、イオン伝導性に優れる電解質膜とすることができる。さらに、貫通孔の断面積が多孔質膜の厚さ方向に変化している、即ち、貫通孔に、断面積が相対的に大きい領域と相対的に小さい領域とが設けられているため、イオン伝導性に優れ、かつ、燃料のクロスオーバーが抑制された電解
20 質膜 1 とすることができる。断面積が相対的に小さい領域では、貫通孔の内部に存在する隙間の大きさ（例えば、隙間の内径、断面積など）を小さくすることができる、即ち、燃料のクロスオーバーを抑制できる。また、断面積が相対的に大きい領域では、有機分子膜 3 の内部にイオン交換基を均一に配置することができる、即ち、イオン伝導度を向上させる
25 ことができるからである。なお、このような電解質膜は、例えば、貫通孔の断面積が異なる複数の多孔質膜を積層することによって得ること

ができる。また、例えば、粒子状の基材が集合した電解質膜を形成することによっても得ることができる。例えば、電解質膜の厚さ方向に対して粒子状の基材の密度を変化させればよい。

ここで貫通孔の内部に存在する隙間について説明する。貫通孔を有する多孔質膜の貫通孔に有機物および／または無機物を充填した電解質膜とする場合、貫通孔の内部に微細な隙間が残存する可能性がある。燃料は、このような隙間のうち、電解質膜の膜面に垂直な方向に伸びる隙間を介して移動すると考えられる。よって、燃料のクロスオーバーを抑制できる電解質膜とするためには、上記貫通孔に存在する微細な隙間の大きさをできるだけ小さくする必要がある（本明細書では、このような微細な隙間を「隙間」と呼ぶ）。

貫通孔の断面積は次第に変化していても、段階的に変化していてもよい。段階的に変化している場合、断面積が相対的に大きい領域と相対的に小さい領域とのそれぞれが貫通孔に占める割合を変化させることによって、電解質膜の特性をより容易に制御することができる。例えば、断面積が相対的に大きい領域の割合を増加させることによって、イオン伝導度により優れる電解質膜とすることができる。

このような電解質膜の別の一例を図 9～図 11 に示す。図 8～図 11 に示すように、貫通孔の断面積が、多孔質膜の厚さ方向の中心付近において最も小さくてもよい（例えば、図 8 および図 9 に示す電解質膜 1）。また、貫通孔の断面積が、多孔質膜の膜面から多孔質膜の厚さ方向の中心付近へと次第に小さくなっていてもよい（例えば、図 9 に示す電解質膜 1）。また、貫通孔の断面積が、多孔質膜の膜面において最も小さくてもよい（例えば、図 10 および図 11 に示す電解質膜 1）。また、貫通孔の断面積が、多孔質膜の膜面から多孔質膜の厚さ方向の中心付近へと次第に大きくなっていてもよい（例えば、図 10 に示す電解質膜 1）。

）。また、貫通孔の断面積が、多孔質膜の一方の膜面から他方の膜面へと次第に大きくなっていてもよい（例えば、図 11 に示す電解質膜 1）。

貫通孔の断面積の最小値は、例えば、 $3 \text{ nm}^2 \sim 300 \text{ nm}^2$ の範囲であっててもよく、 $3 \text{ nm}^2 \sim 10 \text{ nm}^2$ の範囲が好ましい。このような電解質膜では、貫通孔の内部に存在する隙間の大きさをより小さくすることができる。即ち、燃料のクロスオーバーがより抑制された電解質膜とすることができる。

貫通孔の断面積の最小値 S_{\min} と、貫通孔の断面積の最大値 S_{\max} との比（即ち、 S_{\max}/S_{\min} ）は、例えば、1.2 以上であっててもよく、3 以上が好ましい。このような電解質膜では、有機分子膜の内部にイオン交換基をより均一に配置させることができる。

貫通孔の断面積が最小の領域において、貫通孔の内部に存在する各々の隙間の断面積の最小値は、例えば、 10 nm^2 以下であっててもよく、 5 nm^2 以下が好ましい。燃料のクロスオーバーは、貫通孔の内部に存在する隙間を介して生じると考えられるため、燃料のクロスオーバーがより抑制された電解質膜とすることができる。燃料にメタノールを用いる場合、分子径から計算したメタノールの投影面積は約 0.14 nm^2 であり、燃料電池に用いられる有機燃料のなかでも小さい部類に入る。上記最小値の値は 0.14 nm^2 という値に比べて遥かに大きい。しかし、実際は、隙間の内部は多数のイオン交換基で覆われており、解離した水素イオンとその水和水による固定層が形成されていると考えられるため、メタノールなどの燃料のクロスオーバーをより抑制できると考えられる。

なお、貫通孔の断面積が最小の領域とは、例えば、図 8 に示す電解質膜 1 では、領域 51 を示している。また、例えば、図 9 に示す電解質膜

1 1では、多孔質膜の厚さ方向の中心付近である領域52を、図10および図11に示す電解質膜1では、多孔質膜の膜面付近の領域53および54を示している。図9～図11に示すように、貫通孔の断面積が次第に変化している電解質膜では、多孔質膜の膜面に垂直な方向に対するこれらの領域の長さは、例えば、多孔質膜の膜厚に対して10%～50%の範囲とすればよい。

多孔質膜に用いる材料は、例えば、ガラス、シリカ、アルミナおよびチタニアから選ばれる少なくとも1種の材料を用いればよい。なお、多孔質膜に有機材料を用いる場合は、その貫通孔の内面を上述したような無機材料で被覆してもよい。

多孔質膜中の貫通孔の割合は、例えば、空孔率にして10体積%～60体積%の範囲であればよい。なお、多孔質膜中には、上記貫通孔以外にも孔が存在していてもよい。また、多孔質膜の厚さは、例えば、電解質膜として必要な厚さであればよく、例えば、5 μ m～1mmの範囲である。多孔質膜の面積は、例えば、燃料電池を形成する際に必要な面積であればよい。

図12に本発明の電解質膜の別の一例を示す。

図12に示す電解質膜1は、イオン伝導性を有する電解質膜1であって、多孔質膜である基材2とイオン交換基を有する有機分子とを含んでいる。多孔質膜には、その膜面に垂直な方向に多孔質膜を貫通する複数の貫通孔と、貫通孔に接続した細孔7とが形成されている。細孔7の両端は開放端となっている。また、有機分子は、貫通孔の内面と化学的に結合して有機分子膜3を形成している。

このような電解質膜1では、イオン交換基を有する有機分子を含む有機分子膜3を介して、イオンを一方の膜面から他方の膜面に移動させることができる。即ち、イオン伝導性を有する電解質膜1とすることがで

きる。また、有機分子膜 3 が膜面に垂直な方向に形成されているため、膜面に垂直な方向にイオン伝導パスが形成されており、イオン伝導性に優れる電解質膜とすることができる。さらに、貫通孔に接続し、かつ、両端が開放端である細孔 7 が形成されていることによって、貫通孔の内部の有機分子膜 3 をより均一にすることができ、より特性に優れる（例えば、よりイオン伝導性に優れる、燃料のクロスオーバーをより抑制できる）電解質膜 1 とすることができる。

貫通孔の内部の有機分子膜 3 がより均一となる理由を説明する。イオン交換基を有する有機分子によって貫通孔の内部に均一な有機分子膜 3 を形成するためには、貫通孔の内部に上記有機分子を均一に含浸させる必要がある。しかし、貫通孔だけが形成された状態では、貫通孔の内部に空気などが残留する可能性が少ないながらもある。一方、図 1 2 に示す電解質膜のように、貫通孔に接続し、かつ、両端が開放端である細孔 7 を配置すれば、細孔 7 によって貫通孔の内部に空気などがさらに残留しにくくなる。また、有機分子が貫通孔の内面と化学的に結合する際に副生成物が生じる場合にも、細孔 7 に副生成物のバッファーとしての役割を与えることも可能である。このため、貫通孔の内部の有機分子膜 3 をより均一にすることができる。

細孔 7 の形状は特に限定されない。また、細孔 7 の断面積（細孔 7 が伸びる方向に対して垂直な面で切断した断面積）は、例えば、 $3 \text{ nm}^2 \sim 2000 \text{ nm}^2$ の範囲であればよく、 $3 \text{ nm}^2 \sim 20 \text{ nm}^2$ の範囲が好ましい。細孔 7 の断面積は、貫通孔の断面積よりも小さいことが好ましい。また、細孔 7 の伸びる方向は特に限定されない。例えば、貫通孔と垂直に接続している必要は必ずしもなく、任意の角度で接続していればよい。また、細孔 7 の両端が貫通孔に接続していてもよい。接続する貫通孔は同一であっても、異なってもよい。

さらに、細孔 7 の一方の端が貫通孔に接続しており、細孔 7 の他方の端が多孔質膜の（即ち、電解質膜 1 の）膜面に接続していてもよい（例えば、図 1 3 に示す細孔 7 a など）。この場合、貫通孔の内部に有機分子を含浸させ有機分子膜 3 を形成する際に、空気や副生成物を電解質膜 1 の外部に効率よく排出することができる。また、貫通孔の内部に有機分子の集合体を形成した後にイオン伝導性を有する官能基を導入する場合、貫通孔の内部に別の反応試薬を含浸させなければならないが、このような電解質膜では反応試薬をより速やかに含浸させることができる。このため、より特性に優れる電解質膜 1 とすることができる。

より具体的には、有機分子としてクロロシラン系カップリング剤を用いた場合、副生成物として塩化水素が発生する。塩化水素が多孔質膜の内部に残留すると、残留した領域において有機分子のカップリング反応が阻害される可能性がある。しかし、図 1 2 あるいは図 1 3 に示す電解質膜 1 では、発生した塩化水素を効率よく排出できるため、このような阻害を抑制することができる。

図 1 2 および図 1 3 に示す電解質膜 1 において、多孔質膜の形状は、貫通孔および細孔 7 が形成されている限り、特に限定されない。例えば、多孔質の材料からなる膜であっても、平板を集合して形成した膜（このとき、例えば、平板が多孔質であってもよいし、平板間に形成した隙間を貫通孔、あるいは細孔としてもよい）であっても、粒子を集合して形成した膜（例えば、粒子間に形成した隙間を貫通孔、あるいは細孔としてもよい）であってもよい。

本発明の電解質膜では、含んでいる基材は 1 つである必要は必ずしもなく、複数の基材を含んでいてもよい。例えば、基材が折り畳まれたフィルム状である電解質膜の場合、複数の基材を積層した集合体を折り畳んでもよいし、折り畳んだ基材を複数集合させて電解質膜を構成しても

よい。また上述したように、貫通孔を有し、かつ、貫通孔の断面積が異なる多孔質膜の基材を複数積層することによって、貫通孔の断面積が、多孔質膜の厚さ方向に変化している電解質膜とすることもできる。

本発明の電解質膜では、気体吸着法によって測定した基材の単位体積あたりの比表面積が、 $100\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上であってもよく、 $200\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。基材の表面積が大きいほど、より多くの有機分子が基材と結合できると考えられる。このため、よりイオン伝導性に優れる電解質膜とすることができる。なお、比表面積の上限は特に限定されないが、例えば、 $1000\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 程度とすればよい。

気体吸着法による比表面積の測定方法は特に限定されず、一般的な方法を用いればよい。その測定条件は、気体吸着法として窒素吸着法を用いた場合、例えば、窒素吸着等温線を測定した後にBET理論に基づく解析を行えばよい。

本発明の電解質膜では、基材の空孔率を ε （体積％）、貫通孔の平均孔径を d （nm）としたときに、 ε と d とが、式 $(4 \times \varepsilon) / d > 10$ に示す関係を満たしていてもよい。なかでも、式 $(4 \times \varepsilon) / d > 20$ に示す関係を満たすことが好ましい。上記式で示される値は、基材の比表面積に対応する値である。このため、 ε と d とが上記式を満たす場合、よりイオン伝導性に優れる電解質膜とすることができる。なお、上記式の上限は特に限定されないが、例えば、300とすればよい。

上述した貫通孔を有する多孔質膜を基材として用いる場合、多孔質膜の形状は、図14に示すようなモデルを用いて考えることができる。図14に示すモデルでは、実際の多孔質膜ではある分布を有する貫通孔の平均孔径を1つの平均値で代表させ、上記平均値の平均孔径を有する貫通孔が複数存在するとしている。このモデルでは、多孔質膜の貫通孔の

形状を、次のようなパラメータで記述することができる。

基材 2 (多孔質膜) の面積 S (cm^2)、基材 2 の厚さ l (cm)、
 基材の空孔率 ε (体積%)、貫通孔の平均孔径 d (nm)、貫通孔の平均
 曲路率 τ 。なお、平均曲路率 τ は、貫通孔の膜貫通方向の平均貫通長
 5 さを基材の厚さで除した値と定義する。

貫通孔 1 つが占有する体積は、以下の式 (1) で示される。

$$\pi \times (d/2)^2 \times \tau \times l \quad (1)$$

また、貫通孔全体が占有する体積は、以下の式 (2) で示される。

$$S \times l \times \varepsilon \quad (2)$$

10 従って、面積 S の基材中に存在する貫通孔の数 n は、以下の式 (3) で示される。

$$n = \text{式 (2)} / \text{式 (1)} = (4 \times S \times \varepsilon) / (\pi \times d^2 \times \tau) \quad (3)$$

基材の総表面積は、貫通孔の表面積の合計とほぼ考えることができ、
 15 従って、基材の総表面積は、貫通孔 1 つが有する表面積に貫通孔の数を
 乗じることによって得ることができる。

貫通孔 1 つが有する表面積は、以下の式 (4) で示される。

$$\pi \times d \times \tau \times l \quad (4)$$

よって、基材の総表面積は、以下の式 (5) で示される。

$$20 \quad \text{式 (3)} \times \text{式 (4)} = (4 \times S \times \varepsilon \times l) / d \quad (5)$$

即ち、基材の単位体積あたりの比表面積は、

$$\text{式 (5)} / (S \times l) = (4 \times \varepsilon) / d \text{ で示される。}$$

同様に、本発明の電解質膜では、基材の空孔率を ε (体積%)、貫通
 孔の平均曲路率を τ としたときに、 ε と τ とが、式 $\varepsilon / \tau^2 < 20$ に示
 25 す関係を満たしていてもよい。なかでも、式 $\varepsilon / \tau^2 < 10$ に示す関係
 を満たすことが好ましい。上記式で示される値は、燃料のクロスオーバ

一量に対応する値である。このため、 ε と τ とが上記式を満たす場合、燃料のクロスオーバーがより抑制された電解質膜とすることができる。なお、上記式の下限は特に限定されないが、例えば、0.001とすればよい。

- 5 本発明の電解質膜では、貫通孔の内部に存在する隙間を充填するように、有機分子膜における基材と結合している面とは反対側の膜面の上に、物質をさらに配置してもよい。燃料のクロスオーバーがより抑制された電解質膜とすることができる。

図15を参照して説明する。上述したように、基材2が貫通孔8を有する多孔質膜であり、貫通孔8の内部に有機分子膜3が形成されている電解質膜の場合、貫通孔の内部に微細な隙間が残存する可能性がある。その隙間を充填するように、物質9をさらに配置すれば、貫通孔8の内部がより緻密な構造となり、燃料のクロスオーバーをより抑制することができる。

- 15 物質9の種類は、特に限定されない。例えば、撥水性の物質であってもよい。燃料がメタノールあるいはメタノール水溶液などの親水性の燃料である場合、より効率よく燃料のクロスオーバーを抑制することができる。撥水性の物質としては、例えば、炭化水素分子の重合体、あるいは、その一部がフッ素置換された物質などを用いればよい。

- 20 また、物質9が、有機物および無機物から選ばれる少なくとも1種の材料を重合した物質であってもよい。このような物質は、例えば、貫通孔の内部に残存する隙間に上記物質の前駆体を充填させ、上記前駆体を重合することによって得ることができる。一般に、前駆体の方が分子量が小さいと考えられるため（例えば、前駆体は固体に限らず、液体や気体であってもよい）、貫通孔の内部に存在する隙間により効率よく物質を充填することができる。このため、貫通孔の内部をより緻密化するこ
- 25

とができる。

有機物としては、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン、メチルメタクリレート、あるいはこれらの一部がフッ素置換された物質などを用いればよい。無機物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエ

5 トキシシラン、有機基を有するシラン化合物である３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを用いればよい。また重合の方法は特に限定されず、例えば、ゾルゲル法、ラジカル反応重合、アニオン反応重合、カチオン反応重合、リビング反応重合、触媒反応重合、縮合反応重合、開環反応、熱重合など一般的な方法を用いればよい。なお、これら
10 貫通孔の内部に存在する隙間に充填する物質は、安定性や耐久性の観点から、その分子の一端が基材と結合していることが好ましい。このとき、上記一端と基材とが直接結合していてもよいし、有機分子膜を介して結合していても（有機分子膜中の有機分子と上記一端とが結合していても）よい。

15 次に、本発明の電解質膜の製造方法について説明する。ここでは、一例として、図８に示す電解質膜を製造する方法を示す。

図１６Ａ～図１６Ｃに示す製造方法は、図８に示す電解質膜の製造方法であって、

（i）第１の膜１０を形成する工程と（図１６Ａ）、

20 （ii）第１の膜１０の膜面に垂直な方向に第１の膜１０を貫通する貫通孔８を形成することによって、膜面に垂直な方向に貫通孔８が形成された多孔質膜である基材２を形成する工程と（図１６Ｂ）、

（iii）貫通孔８の内面にイオン交換基を有する有機分子を化学的に結合させて有機分子膜３を形成することによって、電解質膜１を形成す
25 る工程とを含んでいる（図１６Ｃ）。図１６に示す電解質膜１では、有機分子膜３を介してイオンが伝導される。また、多孔質膜の膜面の方向

に切断した貫通孔 8 の断面積が、多孔質膜の厚さ方向に変化している。

上記 (i) の工程において形成する第 1 の膜は、上記 (ii) の工程において、膜面に垂直な方向に貫通孔が形成された多孔質膜を形成できる限り、特に限定されない。例えば、上記 (ii) の工程において形成する
5 多孔質膜（即ち、電解質膜に含まれる多孔質膜）と同様の材料からなる第 1 の膜を形成すればよい。

上記 (i) の工程において、第 1 の膜を形成する方法は特に限定されず、一般的な成膜法を用いればよい。成膜法は第 1 の膜に用いる材料に応じて選択すればよく、例えば、スパッタ法などの PVD 法、CVD 法
10 、ゾルゲル法などを用いればよい。

また、上記 (i) の工程において、第 1 の膜は基板上に形成されてもよい。基板には、例えば、Si、Ni、Al などの金属基板、半導体基板や、シリカ、アルミナなどのセラミクス基板などを用いればよい。また、基板は多孔質の基板であってもよい。この場合、上記 (iii) の工程において、有機分子の結合をより容易に行うことができる。なお、基
15 板上に第 1 の膜を形成する場合、基板と第 1 の膜との分離（上記 (ii) の工程の後では、基板と多孔質膜との分離）は任意の時点で行えばよい。また、両者を分離しなくてもよい。

上記 (ii) の工程において、第 1 の膜の膜面に垂直な方向に第 1 の膜
20 を貫通する貫通孔を形成する工程は、特に限定されない。

例えば、上記 (i) の工程において形成する第 1 の膜が、Si および Ti から選ばれる少なくとも 1 種の元素と、Fe と、O とを含むアモルファスからなり、上記少なくとも 1 種の元素と Fe との組成比が、第 1 の膜の厚さ方向に変化していてもよい。このような製造方法では、上記
25 組成比を変化させることによって、上記 (ii) の工程において形成する貫通孔の断面積や空隙率などを制御することができる。例えば、Fe の

組成比を増加させることによって、貫通孔の断面積を大きくすることができる。逆に、Feの組成比を増加させることによって、貫通孔の断面積を小さくすることができる。なお、この方法では、シリカおよびチタニアから選ばれる少なくとも1種の材料からなる多孔質膜を得ることができる。

5 厚さ方向に上記組成比が変化している第1の膜を形成する方法は、特に限定されない。例えば、2種類のターゲットを用いて（例えば、一方のターゲットが上記少なくとも1種の元素を含むターゲット、他方のターゲットがFeを含むターゲット）スパッタリングを行えばよい。

10 また、本発明の製造方法では、上記(ii)の工程が、(a)第1の膜を熱処理することによって、上記少なくとも1種の元素の酸化物と、第1の膜の膜面に垂直な方向に成長したFeの酸化物とに相分離させる工程と、(b)Feの酸化物を除去することによって、膜面に垂直な方向に貫通孔が形成された多孔質膜を形成する工程とを含んでいてもよい。

15 このような製造方法では、上記(i)の工程において設定した上記組成比に応じて、形成する貫通孔の断面積や空孔率などを制御することができる。より具体的には、Feの組成を大きくすることによって、貫通孔の断面積を大きくすることができる。

上記(a)の工程において、熱処理の温度は特に限定されない。例えば、上記少なくとも1種の元素にSiを用いた場合、400℃～800℃の範囲である。熱処理は、空気などの酸素を含んだ雰囲気下で行えばよく、熱処理の時間は、例えば、60min～600minの範囲である。なお、SiとFeとを用いた場合、SiO₂とFeOとに相分離する。

25 上記(b)の工程において、Feの酸化物を除去する方法は、特に限定されない。例えば、全体を酸性の水溶液に浸漬することによって除去

すればよい。酸性の水溶液には、例えば、塩酸を水で希釈した溶液などを用いればよい。

上記 (iii) の工程において、貫通孔の内面にイオン交換基を有する有機分子を化学的に結合させる方法は、特に限定されない。例えば、シランカップリング剤を用いればよい。より具体的には、例えば、上記 (ii) の工程において形成した多孔質膜をシランカップリング剤が含まれる溶液中に浸漬し、その後、有機分子が含まれる溶液中に浸漬すればよい。なお、イオン交換基、有機分子、シランカップリング剤には、上述のイオン交換基、有機分子、シランカップリング剤を用いればよい。有機分子自体がシラン基を含む場合、多孔質膜を有機分子が含まれる溶液中に浸漬するだけでよい。そのため、電解質膜をより生産性よく得ることができる。

また、上述した、上記少なくとも 1 種の元素と Fe との組成比を第 1 の膜の厚さ方向に変化させる方法では、貫通孔の断面積を多孔質膜の厚さ方向に自由に変化させることができる。例えば、段階的に変化させることも、次第に変化させることもできる。断面積が次第に変化する貫通孔を形成した場合、上記 (iii) の工程において、有機分子を均一に結合させることができる。

上記 (ii) の工程において、貫通孔の断面積が最も小さくなる部分を多孔質膜の厚さ方向におけるどの部分に配置するかは、自由に設定することができる。

例えば、貫通孔の断面積が多孔質膜の厚さ方向の中心付近において最も小さくてもよい。シランカップリング剤あるいは有機分子を含む溶液に多孔質膜を浸漬する場合、これらの溶液は多孔質膜の膜面の近傍から反応していくと考えられる。このため、多孔質膜の膜面の近傍における貫通孔の断面積が大きいほど、より反応性を大きくすることができる。

また、貫通孔の断面積が、多孔質膜の膜面から多孔質膜の厚さ方向の中心付近へと次第に大きくなっていてもよい。一般に、無機材料からなる多孔質膜は、曲げや圧力に対して、膜面部分が最も弱い。このため、この場合、多孔質膜の強度をより向上させることができる。

- 5 その他、貫通孔の断面積が、多孔質膜の一方の膜面から他方の膜面へと次第に大きくなっていてもよい。この場合、断面積が大きい方の膜面からシランカップリング剤あるいは有機分子を含む溶液に浸漬すればよい。

次に、本発明の膜電極接合体（MEA）および燃料電池について説明
10 する。

図17に示すMEA11は、上述した本発明の電解質膜1と、カソード電極12と、アノード電極とを含み、電解質膜1を、カソード電極12とアノード電極との間に配置した構造を含んでいる。このようなMEAでは、上述した本発明の電解質膜を用いているため、特性に優れるMEAとすることができる。なお、図16では、アノード電極は電解質膜1の向こう側に配置されているため、図示されていない。

アノード電極およびカソード電極は特に限定されず、一般的な電極を用いればよい。また、アノード電極およびカソード電極から選ばれる少なくとも1つの電極が、本発明の電解質膜を微細化した電解質を含んで
20 いてもよい。

図18に示す燃料電池21は、上述した本発明の電解質膜1と、カソード電極12と、アノード電極とを含み、電解質膜1はアノード電極およびカソード電極12によって挟持されており、アノード電極に燃料を供給する燃料供給部と、カソード電極に酸化剤を供給する酸化剤供給部
25 とを含んでいる。また、図18に示す燃料電池21では、アノード電極、電解質膜1およびカソード電極12を含むMEA11が、カソードセ

パレータ 2 2 およびアノードセパレータ 2 3 によって挟持されている。
また、MEA 1 1 には、燃料供給マニホールド 2 4、酸化剤供給マニホ
ールド 2 5 および冷媒供給マニホールド 2 6 が形成されている。燃料電
池が空冷の場合、冷媒供給マニホールドは必ずしも必要ではない。また
5、燃料供給マニホールドおよび酸化剤供給マニホールドは、MEA 1 1
に形成されている必要は必ずしもない。

このような燃料電池では、上述した本発明の電解質膜を用いているた
め、特性に優れる（例えば、発電特性に優れる、燃料のクロスオーバー
が抑制されている、低コストである、など）燃料電池とすることができ
10 る。

電解質膜以外の部分に用いる材料や、その構造などは特に限定されな
い。一般的な燃料電池（PEFC、あるいは、ダイレクトメタノール型
燃料電池（DMFC））と同様であればよい。例えば、アノード電極お
よびカソード電極は、触媒としてPtを、導電剤として炭素材料の粉末
15 を含んでいてもよい。電解質膜とそれぞれの電極は、例えば、プレスな
どによって圧着されていてもよい。また、用いる燃料についても同様で
あればよく、例えば、水素および炭化水素から選ばれる少なくとも1種
の気体または液体を含む燃料であればよい。より具体的には、例えば、
メタノールあるいはメタノール水溶液を用いればよい。燃料が液体であ
20 る場合、例えば、カートリッジなどから燃料電池へ燃料を供給すればよ
い。

（実施例）

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明
は以下に示す実施例に限定されない。

25 （実施例 1）

実施例 1 では、基材として多孔質の粒子を用い、有機分子の構造を変

えたサンプルを4種類準備した。

実施例1における各サンプルは、以下のようにして作製した。

ーサンプル1ー

5 基材にシリカゲル（比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ ）を用いた。基材の表面への有機分子膜の形成は以下のようにして行った。

最初に、分子鎖の末端にエポキシ基を含んだアルコキシシラン化合物
 $(\text{CH}_2(\text{—O—})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ 1.6
10 gをトルエン溶媒40ccに溶解し、この溶液にシリカゲル1gを浸漬して、 70°C で2時間反応させた。

この工程により、基材表面の水酸基（ —OH ）と上記アルコキシシラン化合物のアルコキシ基との間で脱アルコール反応が起こり、基材の表面と共有結合した有機分子からなる膜を形成することができた。脱アルコール反応は、図19に示す化学式のように進んだと考えられる。なお
15 、図19に示す化学式において、右辺に「基材」を複数記載しているが、これは有機分子が複数の基材と共有結合していることを必ずしも意味しない。Siを含んでいるため有機分子は基材との間に3つの結合を有しているが、1つの基材と結合していてもよい。また、副生成物の水は省略してある。以降の図においても同様である。

20 次に、基材の表面に共有結合した有機分子に、イオン伝導性を有する官能基の導入を行った。官能基にはスルホン基を用いた。官能基の導入は以下の手順で行った。亜硫酸ナトリウム3.0gを水30ccに溶解し、この溶液に上述のシリカゲル1gを浸漬し、 70°C で2時間反応させた。この反応により、イオン交換基であるスルホン基が導入され
25 た有機分子（図20）からなる有機分子膜を形成できた（ただし、図20中の基材は、有機分子には含まれない。以降においても同様である）

。なお、図 20 に示す有機分子の分子量は 273 であり、有機分子膜の膜厚は 0.3 nm であった。有機分子膜の膜厚は、処理前のシリカゲルと、有機分子膜が形成されたシリカゲルとの細孔分布測定を行い、平均細孔径の値を比較することによって得た。なお、細孔分布測定は、窒素吸着法により行い、窒素ガス吸着等温線を B J H 法によって解析することにより、細孔分布および平均細孔径を得た。

上記のようにして作製した、有機分子膜が形成されたシリカゲルを、その 10 質量%のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粉末と乳鉢で混合した後に、圧力 5 MPa (50 kgf/cm²) でペレット成形を行うことによって、電解質膜 (直径 20 mm、厚さ 200 μm) を得た。

ーサンプル 2ー

サンプル 1 と同様の基材を用い、サンプル 1 とは異なる有機分子を用いて、基材上に有機分子膜を形成した。基材の表面への有機分子膜の導入は、以下のように行った。

最初に、分子中にベンゼン環を含んだクロロシラン化合物 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$) 1.6 g をトルエン溶媒 40 cc に溶解し、この溶液にシリカゲル 1 g を浸漬して、室温で 2 時間反応させた。

この工程により、基材表面の水酸基 ($-\text{OH}$) と上記クロロシラン化合物のクロロ基との間で脱塩化水素反応が起こり、基材の表面と共有結合した有機分子からなる膜を形成することができた。脱塩化水素反応は、図 21 に示す化学式のように進んだと考えられる。

次に、基材の表面に共有結合した有機分子に、イオン伝導性を有する官能基の導入を行った。官能基にはスルホン基を用いた。官能基の導入は以下の手順で行った。クロロ硫酸 10 cc とクロロホルム 30 cc

とを混合し、この溶液に上述のシリカゲル 1 g を浸漬し、40℃で4時間反応させた。この反応により、イオン交換基であるスルホン基が導入された有機分子（図 2 2）からなる有機分子膜を形成できた。なお、図 2 2 に示す有機分子の分子量は 301 であり、有機分子膜の膜厚は 0.3 nm であった。膜厚は、サンプル 1 と同様に測定した。

上記のようにして作製した、有機分子膜が形成されたシリカゲルをサンプル 1 と同様にして電解質膜を得た。

ーサンプル 3ー

サンプル 1 と同様の基材を用い、サンプル 1 とは異なる有機分子を用いて、基材上に有機分子膜を形成した。基材の表面への有機分子膜の導入は、以下のように行った。

最初に、分子中にベンゼン環を含んだクロロシラン化合物（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ ）1.6 g をトルエン溶媒 40 cc に溶解し、この溶液にシリカゲル 1 g を浸漬して、室温で 2 時間反応させた。

この工程により、基材表面の水酸基（ $-\text{OH}$ ）と上記クロロシラン化合物のクロロ基との間で脱塩化水素反応が起こり、基材の表面と共有結合した有機分子からなる膜を形成することができた。脱塩化水素反応は、図 2 3 に示す化学式のように進んだと考えられる。

この有機分子は主鎖の末端に結合性基の 1 種である二重結合を有するため、さらに有機化合物を積層していくことができる。

有機分子の積層は以下のようにして行った。上記のようにして作製した、有機分子からなる膜が形成されたシリカゲルを、積層する有機分子（ $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ）1.6 g、トルエン溶媒 40 cc、さらに、結合開始剤としてアゾイソブチルニトリル（AIBN）を 0.4 g 含んだ溶液中に浸漬し、60℃で 2 時間反応させた。この

積層工程によって、基材の表面と共有結合した有機分子は、図 2 4 に示すようになった。

次に、基材の表面に共有結合した有機分子に、イオン伝導性を有する官能基の導入を行った。官能基にはスルホン基を用いた。官能基の導入はサンプル 2 と同様に行った。この反応により、イオン交換基であるスルホン基が導入された有機分子（図 2 5）からなる有機分子膜を形成できた。なお、図 2 5 に示す有機分子の分子量は 6 0 5 であり、有機分子膜の膜厚は 0 . 6 n m であった。膜厚は、サンプル 1 と同様に測定した。

10 上記のようにして作製した、有機分子膜が形成されたシリカゲルをサンプル 1 と同様にして電解質膜を得た。

ーサンプル 4ー

サンプル 1 と同様の基材を用い、サンプル 1 とは異なる有機分子を用いて、基材上に有機分子膜を形成した。基材の表面への有機分子膜の導入は、以下のように行った。

最初に、分子中に二重結合を含んだアルコキシシラン化合物（ $\text{HS}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_2\text{Si}-(\text{OMe})_3$ ）1 . 6 g をとトルエン溶媒 4 0 c c に溶解し、この溶液にシリカゲル 1 g を浸漬して、6 0 °C で 2 時間反応させた。このアルコキシシラン化合物を図 2 6 に示す。なお、図 2 6 に示す「Me」を含めて「Me」とは、メチル基（ $-\text{CH}_3$ ）を意味している。

この工程により、基材表面の水酸基（ $-\text{OH}$ ）と上記アルコキシシラン化合物のアルコキシ基との間で脱アルコール反応が起こり、基材 2 の表面と共有結合した有機分子からなる膜（図 2 7 にその一部を示す）を形成することができた。

この有機化合物は側鎖に結合性基の1種である二重結合を有するため、隣接する有機分子と結合することができる。

隣接する有機分子同士の結合は以下のようにして行った。上記のようにして作製した、有機分子からなる膜が形成されたシリカゲル1 gを、
5 結合開始剤としてAIBNを0.4 g含んだトルエン溶媒40 ccからなる溶液中に浸漬し、60℃で2時間反応させた。この反応によって隣接する有機分子同士が結合し、図28に示すような膜を基材2の表面に形成することができた。

次に、基材の表面に共有結合した有機分子に、イオン伝導性を有する
10 官能基の導入を行った。官能基にはスルホン基を用いた。官能基の導入は以下の手順で行った。30重量%過酸化水素水30 ccに、上述のシリカゲル1 gを浸漬し、60℃で2時間反応させた。この反応により、イオン交換基であるスルホン基が導入された有機分子からなる有機分子膜を形成できた（図29にその一部を示す）。なお、図29に示す
15 有機分子膜の膜厚は0.3 nmであった。膜厚は、サンプル1と同様に測定した。

上記のようにして作製した、有機分子膜が形成されたシリカゲルをサンプル1と同様にして電解質膜を得た。

－比較例1－

20 実施例1では、比較のための電解質膜として、Du Pont社製Nafion 117を用いた。サイズ、膜厚などはサンプル1と同様とした。

このようにして作製したサンプル1～サンプル4および比較例1のイオン導電率を評価した。イオン導電率の評価は、サンプルである電解質
25 膜を2枚の金電極で挟み、温度60℃、湿度100%の恒温恒湿度槽において、交流インピーダンス測定を用いて行った。表1に結果を示す。

(表 1)

サンプル N o .	イオン導電率 [S / c m]
1	0.12
2	0.13
3	0.22
4	0.10
比較例 1	0.07

表 1 に示すように、サンプル 1 ～ 4 は、比較例 1 よりもイオン導電性が優れる結果となった。これは、サンプル 1 ～ 4 が、高密度のイオン伝導性を有する官能基が秩序だって配置された、イオン伝導経路となる有機分子膜を含んでいるためと考えられる。

また、サンプル 1 ～ 4 の中では、サンプル 3 のイオン導電率が最も高くなった。サンプル 3 に含まれる有機分子膜が 2 層積層された有機分子膜であり、イオン交換基がより多く導入できできているためと考えられる。

10 (実施例 2)

実施例 2 では、上述のサンプル 1 と同様の有機分子膜を含む、ただし、基材がそれぞれ異なるサンプルを 6 種類準備した。

実施例 2 における各サンプルは、以下のようにして作製した。なお、基材の貫通孔の平均孔径は、実施例 1 と同様の窒素吸着法により測定した。以降の実施例においても同様である。

15 ーサンプル 5ー

基材に、膜面に対して垂直な方向にのみ貫通孔が存在する多孔質膜である一軸貫通シリカガラス（比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、貫通孔の平均孔径 4 nm 、厚さ $500 \mu\text{m}$ ）を用いた。シリカガラスのサイズは、
20 3 cm 角とした。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

ーサンプル 6ー

基材に、三次元の網目状に貫通孔が存在する多孔質膜である多孔質シリカガラス（比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、貫通孔の平均孔径 4 nm 、厚さ $500 \mu\text{m}$ ）を用いた。シリカガラスのサイズは、 3 cm 角とした。
5。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

ーサンプル 7ー

サンプル 5 およびサンプル 6 を積層して、厚さ 1 mm の電解質を作製した。なお、両サンプルは、熱重合性の有機分子であるメトキシシラン化合物を 50 重量%含んだトルエン溶液を一方のサンプルの表面にキャストして乾燥させた後、双方のサンプルを重ねて約 80°C に加熱して接着することによって積層した。メトキシシラン化合物としては、図 30 に示す化合物を用いた。
10

ーサンプル 8ー

サンプル 5 で用いた一軸貫通シリカガラス（ただし、厚さ $50 \mu\text{m}$ ）を、サンプル 6 で用いた多孔質シリカガラス（厚さ $500 \mu\text{m}$ ）の上に積層し、複合シリカガラスを得た。この複合シリカガラスを基材として、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。
15

20ーサンプル 9ー

基材に、厚さ $1 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを用いた。最初に、このフィルムを、スリッターを用いて幅 5 mm 長さ 100 m の帯状に切り取った。次に、帯状の基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成した。次に、有機分子膜を形成した基材を 10 枚重ねてシートとし、直径 1 mm のガラス棒を軸（巻き芯）として、軸の周りにシートを捲回した。捲回の際には、精密捲回機を使用し、基材にテンショ
25

ンを掛けながら軸を低速で回転させた。

このようにして、直径 11.4 mm の非常に緻密な電解質膜が得られた。これをスリッターで軸に垂直な方向に切断し、厚さ 500 μ m の電解質膜を 10 枚得た。さらに、得られた電解質膜の一部を、軸を含まないよう

に 5 mm 角 (厚さ 500 μ m) に切り出した。

ーサンプル 10ー

サンプル 1 で作製した、有機分子膜が形成されたシリカゲルを、その 10 重量%のポリビニルアルコール水溶液と乳鉢で混合した。これを、吸引ろ過により、平均細孔径 20 μ m、厚さ 500 μ m の多孔質ガラス中に保持、固定化し、電解質膜とした。

このようにして作製したサンプル 5～サンプル 10 のイオン導電率を評価した。イオン導電率の評価は実施例 1 と同様に行った。結果を上述の比較例 1 とともに表 2 に示す。

(表 2)

サンプル N o .	イオン導電率 [S / c m]
5	0.16
6	0.10
7	0.14
8	0.11
9	0.0015
10	0.08
比較例 1	0.07

表 2 に示すように、サンプル 9 を除き、比較例 1 に比べてイオン導電率が向上した。なかでも膜面に垂直な方向にのみ貫通孔を有する基材を用いたサンプル 5 のイオン導電率が最も高くなった。しかし、サンプル 6 のように、少なくとも電解質膜を貫通する方向に孔を有する基材を用

いれば、高いイオン導電率を得ることができた。また、サンプル 7 および 8 のイオン導電率は、サンプル 5 およびサンプル 6 のイオン導電率の間の値を示した。このことから、任意の電解質膜を複合したり、任意の基材の複合体を基材としたりすることによって、イオン導電率を制御することができることがわかった。

サンプル 9 のイオン導電率は、比較例 1 よりも低い値ではあったが、イオン導電率を得ることができ、細孔を有さず、かつ、有機物を基材とした場合にも電解質膜が得られることがわかった。おそらく有機分子膜の種類や厚さなどの条件の最適化を行えば、より大きなイオン導電率が得られると考えられる。

また、サンプル 10 のように、有機分子膜が形成された基材を多孔質膜中に保持することによっても、イオン導電率に優れる電解質膜を得ることができた。多孔質膜に、有機フィルム（多孔質ポリエチレンなど）などを用いた場合にも同様の結果を得ることができた。また、多孔質膜に有機フィルムを用いた場合、よりフレキシブルな電解質膜とすることができた。

（実施例 3）

実施例 3 では、上述のサンプル 1 と同様の有機分子膜を含む、ただし、用いる基材の単位体積あたりの比表面積を変化させたサンプルを 5 種類準備した。

実施例 3 における各サンプルは、以下のようにして作製した。なお、基材の空孔率 ε の測定は、窒素吸着法により測定した。以降の実施例においても同様である。

ーサンプル 11ー

基材として貫通孔を有する多孔質アルミナ膜（比表面積 $310 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、貫通孔の平均孔径 3 nm 、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、空孔率 $24 \text{ 体積}\%$ ）

を用いた。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

ーサンプル 1 2ー

5 基材として貫通孔を有する多孔質アルミナ膜（比表面積 $190 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、貫通孔の平均孔径 5 nm 、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、空孔率 $24 \text{ 体積}\%$ ）を用いた。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

ーサンプル 1 3ー

10 基材として貫通孔を有する多孔質アルミナ膜（比表面積 $100 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、貫通孔の平均孔径 9 nm 、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、空孔率 $25 \text{ 体積}\%$ ）を用いた。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

ーサンプル 1 4ー

15 基材として貫通孔を有する多孔質アルミナ膜（比表面積 $70 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、貫通孔の平均孔径 10 nm 、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、空孔率 $25 \text{ 体積}\%$ ）を用いた。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

ーサンプル 1 5ー

20 基材として貫通孔を有する多孔質アルミナ膜（比表面積 $50 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、貫通孔の平均孔径 20 nm 、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、空孔率 $23 \text{ 体積}\%$ ）を用いた。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

25 このようにして作製したサンプル 1 1～サンプル 1 5 のイオン導電率を評価した。イオン導電率の評価は実施例 1 と同様に行った。結果を上
述の比較例 1 とともに表 3 に示す。また、同時に、各サンプルの $(4 \times \epsilon) / d$ の値も示す（ ϵ ：基材の空孔率、 d ：貫通孔の平均孔径）。

(表 3)

サンプルNo.	比表面積 [m^2 / cm^3]	$4 \epsilon / d$	イオン導電率 [S / cm]
1 1	310	32	0.23
1 2	190	19	0.16
1 3	100	11	0.09
1 4	70	9.6	0.06
1 5	50	4.8	0.01
比較例 1	-	-	0.07

表 3 に示すように、サンプル 1 1 ～ サンプル 1 5 のすべてのサンプルにおいてイオン導電率を得ることができた。なかでも、比表面積が大きいほど、得られるイオン導電率が大きくなる傾向が得られた。特に、比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上の範囲、あるいは、パラメータ ($4 \times \epsilon$) / d がおよそ 10 以上の範囲において、比較例 1 に比べてイオン導電率がほぼ同等以上となる結果となった。

(実施例 4)

実施例 3 では、上述のサンプル 1 と同様の有機分子膜を含む、ただし、用いる基材の空孔率 ϵ および貫通孔の平均曲路率 τ を変化させたサンプルを 13 種類準備した。なお、基材の平均曲路率 τ は、基材の透気度から見積もった。透気度は、ある条件下で一定体積の気体が一定面積のサンプルを透過するのに要する時間によって定義される。透気度は、気体の運動速度や貫通孔の形状などに依存している。具体的には、透気度 t (sec) は、上述の厚さ l (cm)、空孔率 ϵ (体積%)、平均曲路率 τ および平均孔径 d (nm) と、比例係数 C とを用いて以下に示す式で表現される。

$$t = C \cdot (\tau^2 \times l) / (\epsilon \times d)$$

即ち、基材の透気度を求めることによって、基材の平均曲路率 τ を求めることができる。

本実施例では、平均曲路率の算出に際して、上記式における各パラメ

一タの測定を以下のように行った。透気度測定は、A S T M (American Society for Testing and Materials) 規格に基づき、透過気体体積 10 cm^3 、サンプル面積 1 inch^2 、印加圧力 2.3 cmHg の条件下で行った。空孔率 ϵ および平均孔径 d は、これまでの実施例と同様に、窒素吸着法および B J H 法に基づく解析によって行った。比例係数 C は、
5 0.52 とした。平均曲路率 τ の算出方法は、以降の実施例においても同様である。

実施例 4 における各サンプルは、以下のようにして作製した。

ーサンプル 16ー

10 基材として貫通孔を有する多孔質シリカ膜（貫通孔の平均孔径 4 nm 、貫通孔の平均曲路率 1.2 、空孔率 25 体積%、厚さ $50 \mu\text{m}$ ）を用いた。このような基材の表面に、サンプル 1 と同様の方法を用いて有機分子膜を形成し、電解質膜を作製した。

以下に示すサンプル 17～28 においても同様に電解質膜を作製した
15 。ただし、基材は以下に示す基材を用いた。

ーサンプル 17ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜（貫通孔の平均孔径 4 nm 、貫通孔の平均曲路率 1.2 、空孔率 31 体積%、厚さ $50 \mu\text{m}$ ）

ーサンプル 18ー

20 貫通孔を有する多孔質シリカ膜（貫通孔の平均孔径 4 nm 、貫通孔の平均曲路率 1.2 、空孔率 42 体積%、厚さ $50 \mu\text{m}$ ）

ーサンプル 19ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜（貫通孔の平均孔径 4 nm 、貫通孔の平均曲路率 1.2 、空孔率 57 体積%、厚さ $50 \mu\text{m}$ ）

25 ーサンプル 20ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜（貫通孔の平均孔径 4 nm 、貫通孔の

平均曲路率 1.6、空孔率 21 体積%、厚さ 50 μm)

ーサンプル 21ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.6、空孔率 27 体積%、厚さ 50 μm)

5 ーサンプル 22ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.6、空孔率 50 体積%、厚さ 50 μm)

ーサンプル 23ー

10 貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.6、空孔率 60 体積%、厚さ 50 μm)

ーサンプル 24ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.6、空孔率 69 体積%、厚さ 50 μm)

ーサンプル 25ー

15 貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.8、空孔率 23 体積%、厚さ 50 μm)

ーサンプル 26ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.8、空孔率 31 体積%、厚さ 50 μm)

20 ーサンプル 27ー

貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.8、空孔率 63 体積%、厚さ 50 μm)

ーサンプル 28ー

25 貫通孔を有する多孔質シリカ膜 (貫通孔の平均孔径 4 nm、貫通孔の平均曲路率 1.8、空孔率 82 体積%、厚さ 50 μm)

このようにして作製したサンプル 16～サンプル 28 のイオン導電率

およびアルコール透過性を評価した。イオン導電率の評価は実施例 1 と同様に行った。電解質膜のアルコール透過性は、以下の手法を用いて評価した。最初に、電解質膜を 2 本のガラス管で挟み込んだ。このとき、ガラス管の端面が電解質膜の膜面に接するようにし、ガラス管内に物質を導入した場合に、その物質が電解質膜の膜面に接触するようにした。次に、一方のガラス管に濃度が 50 モル%のアルコール水溶液を、他方のガラス管に水を導入した。一定時間ごとに、水を導入したガラス管内のアルコール濃度を測定して、アルコール透過速度 ($\text{mol} / \text{cm}^2 / \text{s}$) を算出した。続いて、用いたアルコール水溶液の濃度および電解質膜の厚さで規格化を行い、アルコール透過係数 (cm^2 / s) を求めた。アルコール透過係数が小さいほど、燃料のクロスオーバーが抑制された電解質膜であるといえる。なお、本実施例では、アルコールとしてメタノールを用いた。

結果を表 4 に示す。

15

(表 4)

サ ン プ ル No.	平均 曲路率 τ	空孔率 ε [体積%]]	ε / τ^2	アルコール 透過係数 $\times 10^{-7} [\text{cm}^2 / \text{s}]$	イオン 導電率 [S / cm]
16	1.2	18	13	19.8	0.16
17	1.2	24	17	26.9	0.19
18	1.2	35	24	39.1	0.20
19	1.2	50	35	57.0	0.40
20	1.6	14	5.5	6.3	0.07
21	1.6	20	7.8	12.0	0.1
22	1.6	43	17	25.0	0.19
23	1.6	53	21	35.1	0.25
24	1.6	62	24	40.2	0.35
25	1.8	16	4.9	6.2	0.07
26	1.8	24	7.4	12.1	0.1
27	1.8	56	17	27.0	0.36
28	1.8	75	23	39.0	0.46
比較 例 1	-	-	-	30.3	0.07

表 4 に示すように、サンプル 16 ～ サンプル 28 のすべてのサンプルにおいて、比較例 1 と同等またはそれ以上のイオン導電率を得ることができた。また、パラメータ ε / τ^2 が、20 以下のサンプルでは、比較例 1 に比べてメタノールの透過係数が小さい、即ち、燃料のクロスオーバーを抑制した電解質膜となった。

なお、実施例 4 では、すべてのサンプルで有機分子膜の構成を共通としたが、その他、有機分子膜の構成を変化させた場合にも同様の結果を得ることができた。即ち、電解質膜のアルコール透過係数と、パラメータ (ε / τ^2) とは互いに相関があるのではないかと考えられる。なお、実施例 4 の結果は、電解質膜のアルコール透過係数と、電解質膜の上記とは別のパラメータとが相関関係にあることを排除しない。

(実施例 5)

実施例 5 では、実施例 4 におけるサンプル 19 に対して、貫通孔の内部に存在する隙間を充填するように物質の配置を行ったサンプルを準備した。

5 ーサンプル 29ー

サンプル 19 を、前駆体として熱重合性の有機分子であるメトキシシラン化合物を 10 重量%含んだトルエン溶媒中に浸漬し、80℃で5時間反応させることによって、貫通孔の内部に存在する隙間の充填を行った。なお、前駆体である上記メトキシシラン化合物の構造式を図 23 に示す。なお、得られた電解質膜は、窒素吸着法による比表面積測定の結果、実質的に無孔質であった。ここでいう実質的に無孔質とは、少なくとも、窒素吸着法で測定しうる測定限界値（平均孔径が 0.5 nm）以上の隙間、細孔などを有していないことを意味している。

15 サンプル 29 に対して、アルコール透過係数およびイオン導電率を測定した結果を以下に示す。それぞれ、実施例 4 および実施例 1 の測定方法に従った。

(表 5)

サンプル No.	アルコール透過係数 $\times 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{s}]$	イオン導電率 [S/cm]
29	0.02	0.26
比較例 1	30.3	0.07

20 表 5 に示すように、サンプル 29 のイオン導電率は、比較例 1 に比べて大きい値を維持できた。また、アルコール透過係数は、サンプル 19 に比べて大きく減少した。貫通孔内部に存在する隙間を充填するように、物質をさらに配置することによって、より燃料のクロスオーバーが抑制された電解質膜を得ることができた。

(実施例 6)

実施例 6 では、実施例 3 で作製した電解質膜を用いて燃料電池を作製し、その発電特性を評価した。

ーサンプル 30ー

- 5 サンプル 11 を用いて、燃料電池を作製した。燃料電池の作製方法を以下に示す。最初に、電解質膜の両面に電解質膜を挟持するようにアノードおよびカソード電極を配置することによって、MEA を作製した。次に、MEA をさらに挟持するように、燃料および空気が各々流れる流路を形成したカーボンセパレータを配置することによって、燃料電池を
- 10 作製した。アノード電極は、PtRu 触媒が担持されたカーボン触媒（田中貴金属社製、TEC61E54）と水素イオン伝導性高分子電解質溶液（旭硝子社製、フレミオン）とを混合した触媒ペーストを、カーボンシート（東レ社製、TGPH060H）に塗布、乾燥したものを用いた。カソード電極は、Pt 触媒が担持されたカーボン触媒（田中貴金属
- 15 社製、TEC10E50E）と水素イオン伝導性高分子電解質溶液（旭硝子社製、フレミオン）とを混合した触媒ペーストを、カーボンシート（東レ社製、TGPH060H）に塗布、乾燥したものを用いた。なお、MEA における発電領域の面積は、 4 cm^2 となるようにした。

ーサンプル 31ー

- 20 電解質膜としてサンプル 12 を用い、サンプル 30 と同様に燃料電池を作製した。

ーサンプル 32ー

電解質膜としてサンプル 13 を用い、サンプル 30 と同様に燃料電池を作製した。

- 25 ーサンプル 33ー

電解質膜としてサンプル 14 を用い、サンプル 30 と同様に燃料電池

を作製した。

－サンプル 3 4－

電解質膜としてサンプル 1 5 を用い、サンプル 3 0 と同様に燃料電池を作製した。

5 －比較例 2－

電解質膜として比較例 1 を用い、サンプル 3 0 と同様に燃料電池を作製した。

このようにして作製したサンプル 3 0～サンプル 3 4 および比較例 2 の発電試験を行った。発電条件は、燃料に水素ガス（供給量 3 0 m l /
10 m i n、ガス温度 6 0℃、ガスの相対湿度 7 0 %）、酸化剤に空気（供給量 2 0 0 c c / m i n、ガス温度 6 0℃、ガスの相対湿度 7 0 %）を供給し、電池温度を 6 0℃とした。評価項目は、それぞれのサンプルの開回路電圧（O C V）、電流密度 0 . 1 A / c m²における電池の電圧（V）、および、電流密度 0 . 3 A / c m²における電池の電圧（V）
15 とした。結果を表 6 に示す。

（表 6）

サンプル N o .	O C V [V]	電流密度 0 . 1 A / c m ²	電流密度 0 . 3 A / c m ²
3 0	0.93	0.78	0.72
3 1	0.91	0.77	0.70
3 2	0.92	0.76	0.69
3 3	0.93	0.74	0.66
3 4	0.92	0.70	0.55
比較例 2	0.90	0.75	0.68

表 6 に示すように、サンプル 3 0～サンプル 3 4 のすべてのサンプルにおいて、発電を行うことが可能であった。また、なかでもサンプル 3 0～サンプル 3 3 では、比較例 2 と同等またはそれ以上の発電特性を示
20 した。

（実施例 7）

実施例 7 では、実施例 4 および実施例 5 で作製した電解質膜などを用いて燃料電池を作製し、その発電特性を評価した。

ーサンプル 3 5ー

5 電解質膜としてサンプル 2 0 を用い、サンプル 3 0 と同様に燃料電池を作製した。

ーサンプル 3 6ー

電解質膜としてサンプル 2 5 を用い、サンプル 3 0 と同様に燃料電池を作製した。

ーサンプル 3 7ー

10 電解質膜としてサンプル 2 9 を用い、サンプル 3 0 と同様に燃料電池を作製した。

ーサンプル 3 8ー

15 電解質膜としてサンプル 2 9 を用い、サンプル 3 0 と同様に燃料電池を作製した。ただし、電極には、サンプル 1 を作製する際に用いた、有機分子膜を形成したシリカゲルを含む電極を用いた。電極の作製方法を以下に示す。

最初に、サンプル 1 に上述したように、有機分子膜を形成したシリカゲルと、PtRu を担持させたカーボン触媒（田中貴金属社製、TEC 6 1 E 5 4）とを重量比 1 : 1 で混合した。次に、この混合物に対して
20 重量比 5 % の PTFE を乳鉢で混合し、圧力 5 MPa（5 0 k g f / c m²）にてペレット成形を行うことによって、アノード電極を作製した。また、カソード電極は、触媒に Pt を担持させたカーボン触媒（田中貴金属社製、TEC 1 0 E 5 0 E）を用いた以外は、アノード電極と同様にして作製した。

25 このようにして作製したサンプル 3 5 ～サンプル 3 8 および比較例 2 の発電試験を行った。発電条件は、燃料にメタノール水溶液（メタノー

ル濃度 5 mol/L 、供給量 2 ml/min 、燃料の温度 60°C ）、酸化剤に空気（供給量 200 cc/min 、ガス温度 60°C 、ガスの相対湿度 50% ）を供給し、電池温度を 60°C とした。評価項目は、それぞれのサンプルの開回路電圧（OCV）、電流密度 0.1 A/cm^2 における電池の電圧（V）、および、電流密度 0.2 A/cm^2 における電池の電圧（V）とした。結果を表 7 に示す。

（表 7）

サンプル No.	OCV [V]	電流密度 0.1 A/cm^2	電流密度 0.2 A/cm^2
35	0.75	0.45	0.32
36	0.75	0.46	0.28
37	0.88	0.50	0.38
38	0.89	0.54	0.44
比較例 2	0.50	0.30	0.18

表 7 に示すように、サンプル 35～サンプル 38 のすべてのサンプルにおいて、燃料にメタノール水溶液を用いた場合にも発電を行うことが可能であった。また、すべてのサンプルにおいて、比較例 2 に比べて優れた発電特性を示した。また、なかでも、電極中に有機分子膜が形成された基材を含むサンプル 38 の発電特性が優れる結果となった。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明によれば、従来とは構成が異なる電解質膜を提供することができる。また、このような電解質膜を用いた燃料電

池を提供することができる。

なお、本発明の電解質膜は、燃料電池の他、一次電池、二次電池、電気化学キャパシタ、各種ガスセンサ、エレクトロクロミック素子など様々な電気化学デバイスに用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. イオン伝導性を有する電解質膜であって、
基材と、イオン交換基を有する有機分子とを含み、
5 前記有機分子が、前記基材の表面と化学的に結合して有機分子膜を形成しており、
前記有機分子膜中の前記イオン交換基を介してイオンが伝導される電解質膜。
- 10 2. 前記イオン交換基が、フォスフォニル基、フォスフィニル基、スルフォニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、フォスフォン基、フォスフィン基、スルフォン基、スルフィン基、メルカプト基、エーテル結合基、ニトロ基、水酸基、第4級アンモニウム基、アミノ基およびリン酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含む請求項1に記載の
15 電解質膜。
3. 前記有機分子の分子量が、10000以下である請求項1に記載の電解質膜。
- 20 4. 前記有機分子が、カップリング剤によって前記基材の表面と化学的に結合している請求項1に記載の電解質膜。
5. 少なくとも1つの前記有機分子が、隣接する前記有機分子と化学的に結合している請求項1に記載の電解質膜。
- 25 6. 前記有機分子膜の膜厚が、0.1 nm以上500 nm以下の範

用である請求項 1 に記載の電解質膜。

7. 前記有機分子膜が、単分子膜である請求項 1 に記載の電解質膜。
。

5

8. 前記有機分子膜が、単分子膜を複数層累積した構造を含む単分子累積膜である請求項 1 に記載の電解質膜。

9. 前記基材が粒子および繊維から選ばれる少なくとも 1 つの形状を有し、前記電解質膜が前記基材の集合体を含む請求項 1 に記載の電解質膜。

10. 多孔質膜をさらに含み、前記基材が粒子および繊維から選ばれる少なくとも 1 つの形状を有し、前記電解質膜が、前記基材を前記多孔質膜の空孔の内部に配置させた構造を含む請求項 1 に記載の電解質膜。
。

11. 前記基材が、折り畳まれたフィルム状である請求項 1 に記載の電解質膜。

20

12. 前記基材の表面と、前記電解質膜の膜面とが互いに垂直の関係にある請求項 11 に記載の電解質膜。

13. 前記基材が、捲回されている請求項 11 に記載の電解質膜。

25

14. 前記基材が蛇腹状に折り畳まれている請求項 11 に記載の電

解質膜。

15. 前記基材が、多孔質膜である請求項1に記載の電解質膜。

5 16. 前記多孔質膜には、膜面に垂直な方向に前記多孔質膜を貫通する複数の貫通孔が形成されており、

前記有機分子は、前記貫通孔の内面と化学的に結合して有機分子膜を形成している請求項15に記載の電解質膜。

10 17. 前記多孔質膜の膜面に平行な方向に切断した前記貫通孔の断面積が、前記多孔質膜の厚さ方向に変化している請求項16に記載の電解質膜。

15 18. 前記多孔質膜には、前記貫通孔に接続した細孔がさらに形成されており、

前記細孔の両端は開放端である請求項16に記載の電解質膜。

19. 前記細孔の両端が前記貫通孔に接続している請求項18に記載の電解質膜。

20 20. 前記細孔の一方の端が前記貫通孔に接続しており、前記細孔の他方の端が前記多孔質膜の膜面に接続している請求項18に記載の電解質膜。

25 21. 前記基材が、金属、金属酸化物、ガラス、セラミック、粘土、カーボン、樹脂およびシリカから選ばれる少なくとも1種の内容料を含

む請求項 1 に記載の電解質膜。

2 2. 前記基材が、遷移金属酸化物、アルミナ、フッ素系樹脂、アラミド樹脂、シリコーン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂およびメラミン樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の材料を含む請求項 2 1 に記載の電解質膜。

2 3. 複数の前記基材を含む請求項 1 に記載の電解質膜。

10 2 4. 気体吸着法によって測定した前記基材の単位体積あたりの比表面積が、 $100 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上である請求項 1 に記載の電解質膜。

2 5. 前記基材の空孔率を ε (体積%)、前記貫通孔の平均孔径を d (nm) としたときに、 ε と d とが以下の式に示す関係を満たす請求項 1 6 に記載の電解質膜。

$$(4 \times \varepsilon) / d > 10$$

2 6. 前記基材の空孔率を ε (体積%)、前記貫通孔の平均曲路率を τ としたときに、 ε と τ とが以下の式に示す関係を満たす請求項 1 6 に記載の電解質膜。

$$\varepsilon / \tau^2 < 20$$

2 7. 前記貫通孔の内部に存在する空隙を充填するように、前記有機分子膜における前記基材と結合している面とは反対側の膜面の上に、物質をさらに配置した請求項 1 6 に記載の電解質膜。

28. 前記物質が、撥水性の物質である請求項 27 に記載の電解質膜。

29. 前記物質が、有機物および無機物から選ばれる少なくとも 1 種の材料を重合した物質である請求項 27 に記載の電解質膜。

30. 請求項 1 に記載の電解質膜と、カソード電極と、アノード電極とを含み、

前記電解質膜を、前記カソード電極と前記アノード電極との間に配置した膜電極接合体。

31. 請求項 1 に記載の電解質膜と、カソード電極と、アノード電極とを含み、

前記電解質膜は前記アノード電極および前記カソード電極によって挟持されており、

前記アノード電極に燃料を供給する燃料供給部と、前記カソード電極に酸化剤を供給する酸化剤供給部とを含む燃料電池。

32. 前記燃料が、水素および炭化水素から選ばれる少なくとも 1 種の気体または液体を含む請求項 31 に記載の燃料電池。

33. 前記燃料がメタノールを含む請求項 32 に記載の燃料電池。

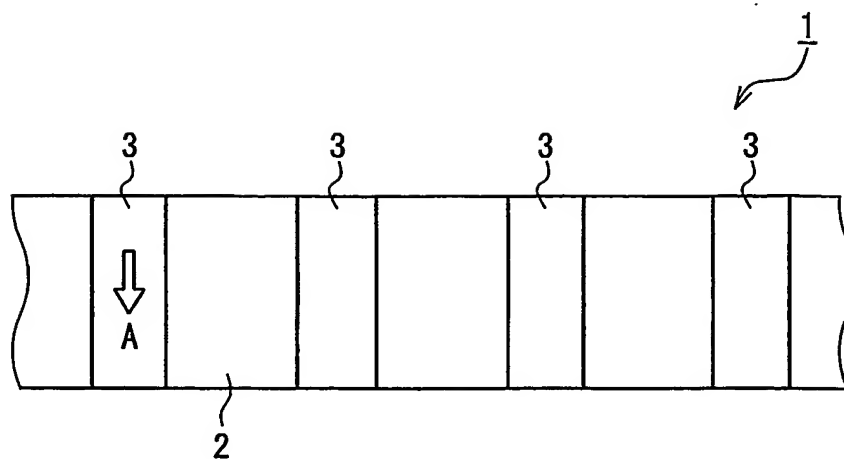


FIG. 1

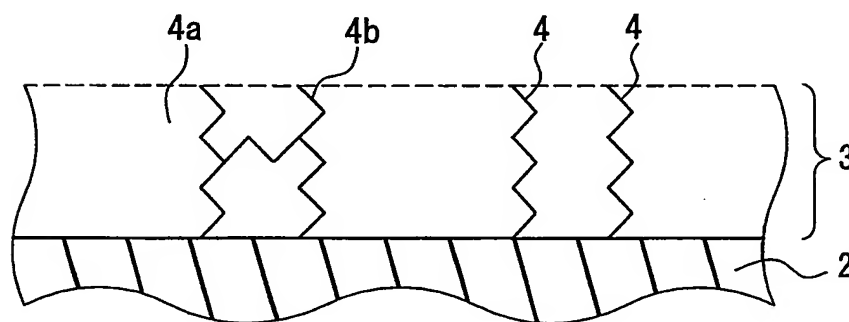


FIG. 2

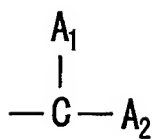


FIG. 3A

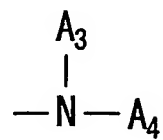


FIG. 3B

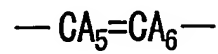


FIG. 3C

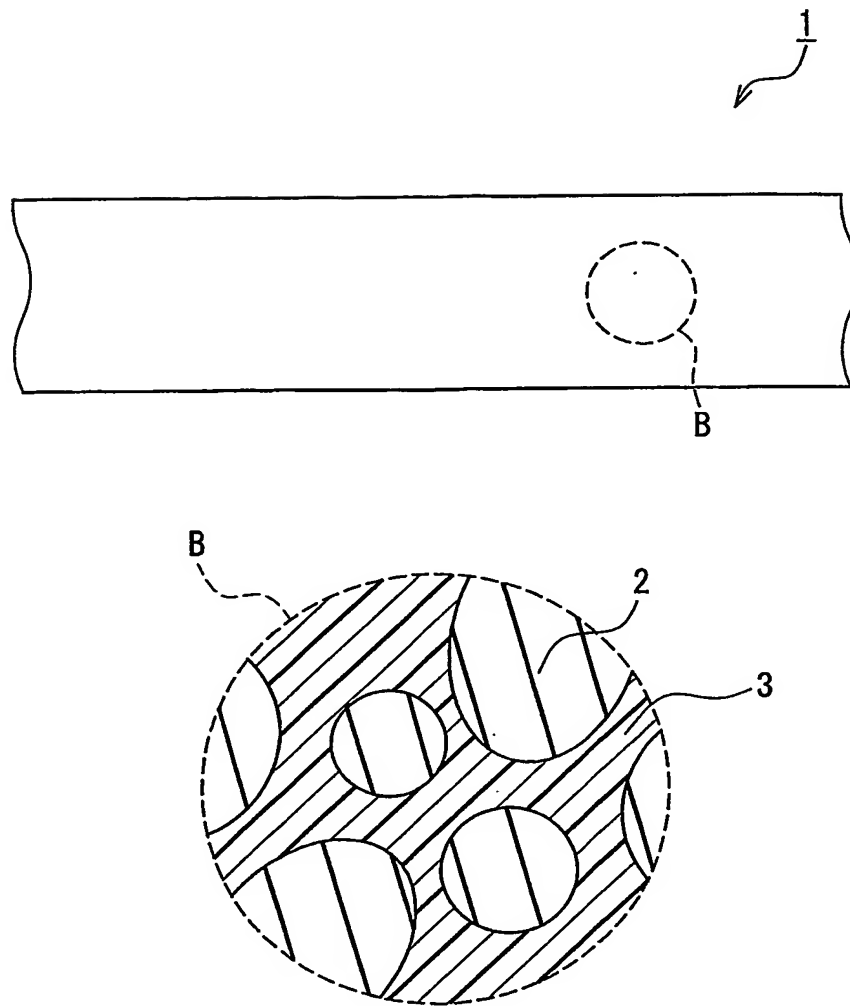


FIG. 4

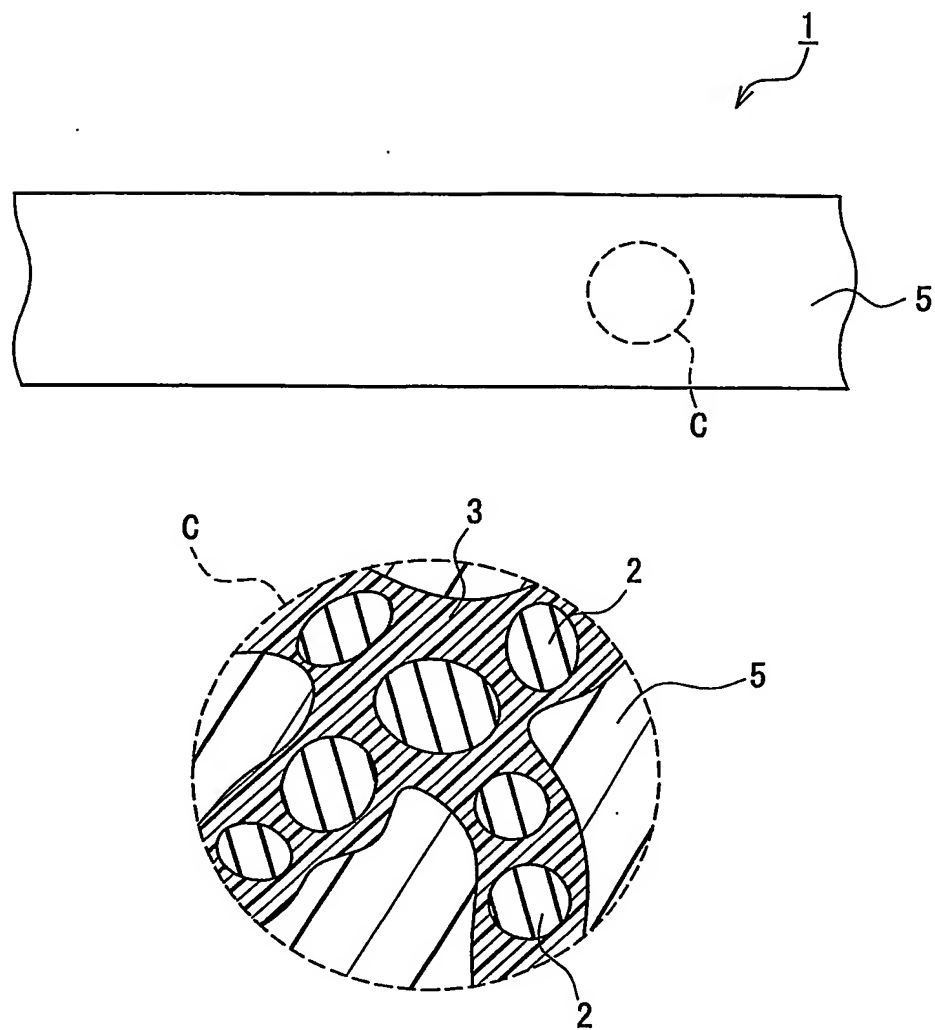


FIG. 5

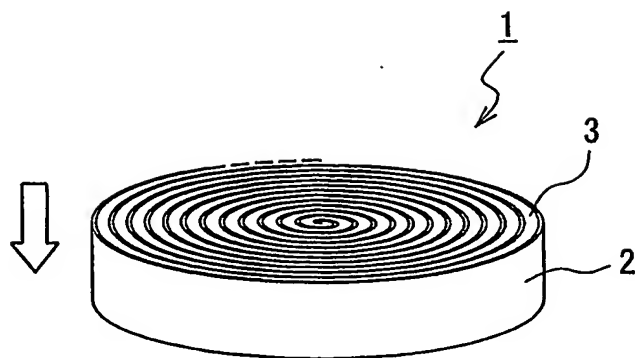


FIG. 6A

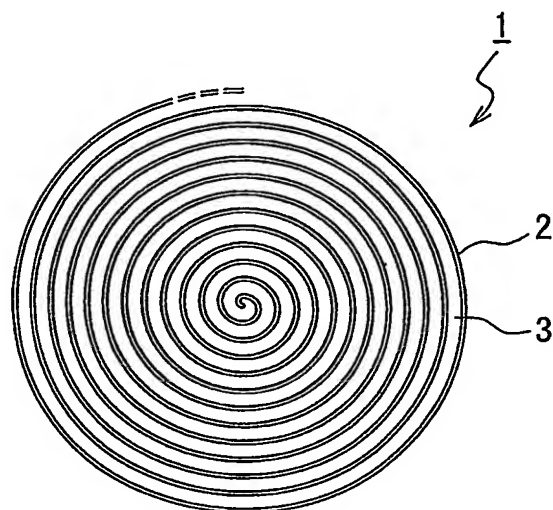


FIG. 6B

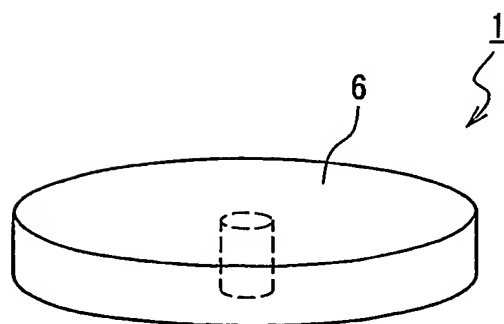


FIG. 6C

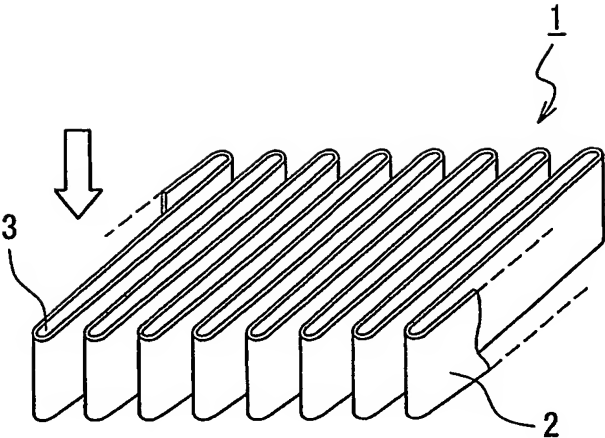


FIG. 7A

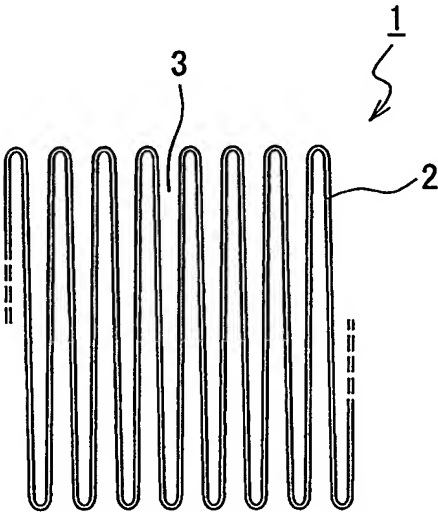


FIG. 7B

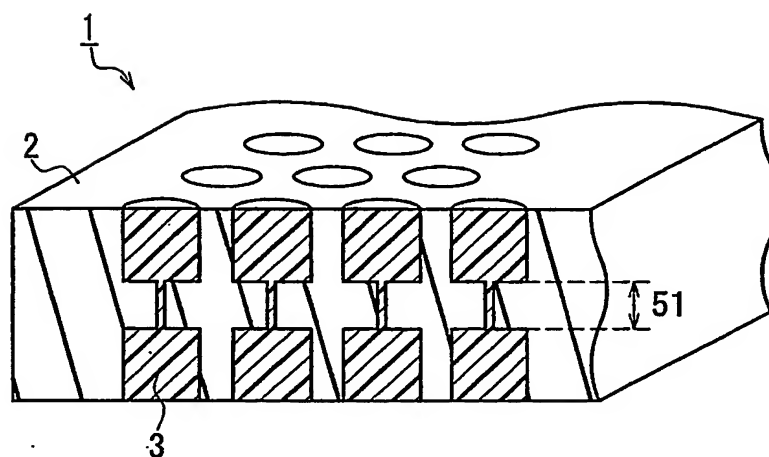


FIG. 8

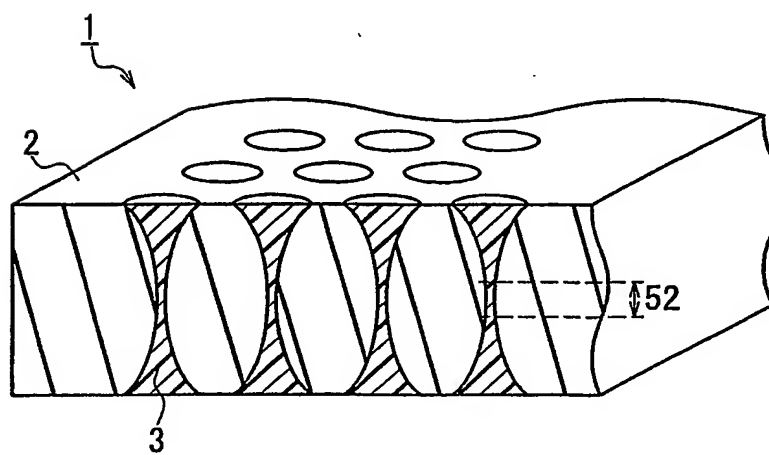


FIG. 9

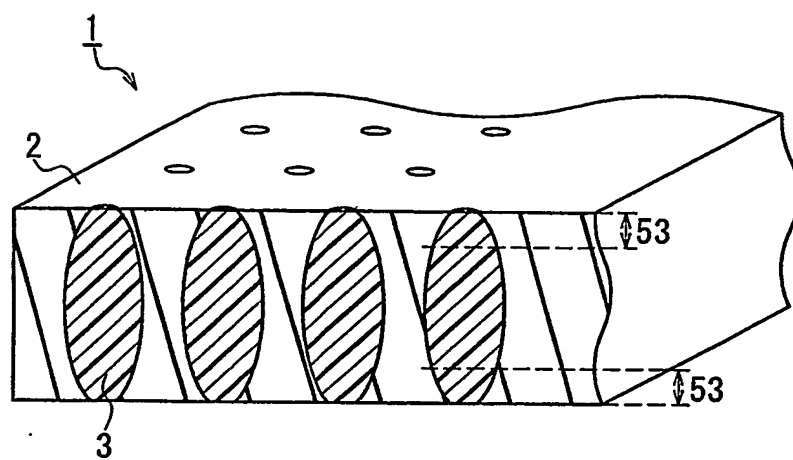


FIG. 10

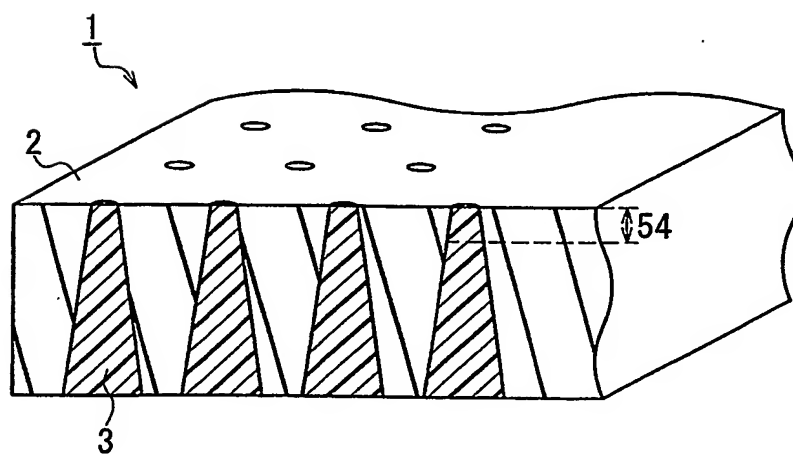


FIG. 11

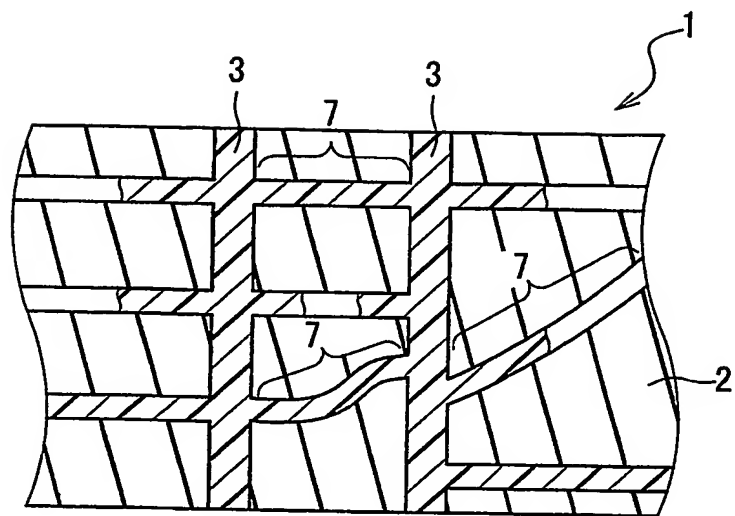


FIG. 12

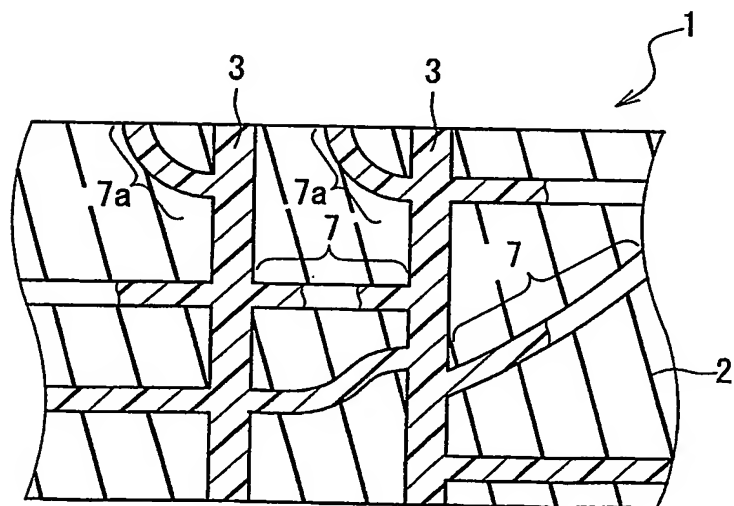


FIG. 13

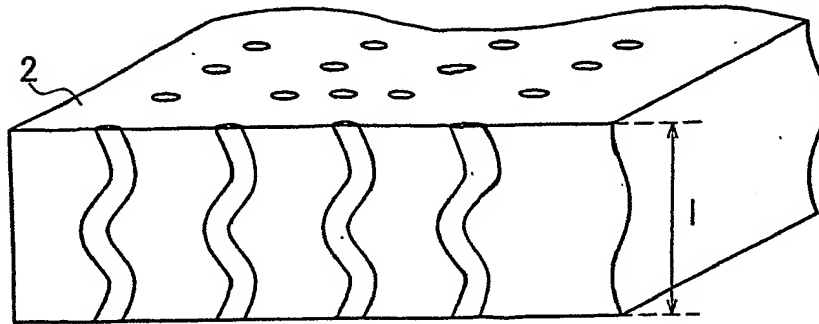


FIG. 14

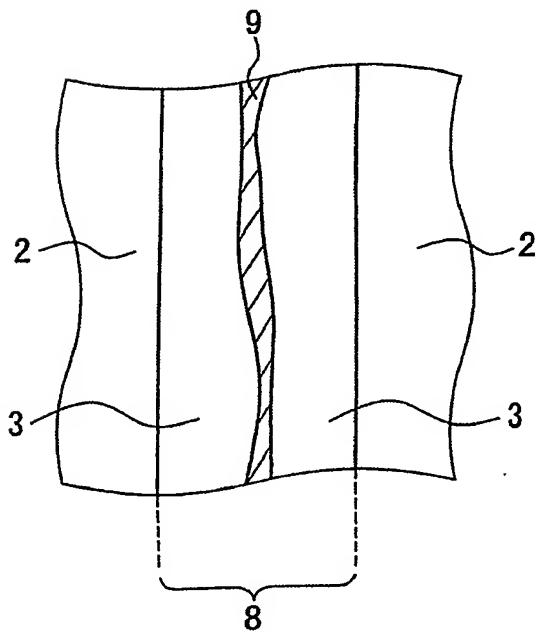


FIG. 15

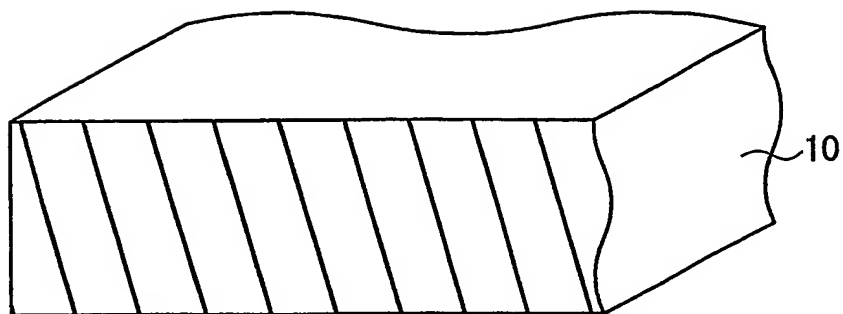


FIG. 16A

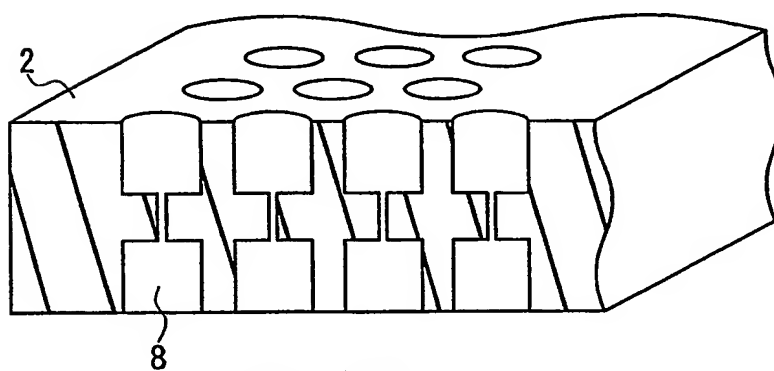


FIG. 16B

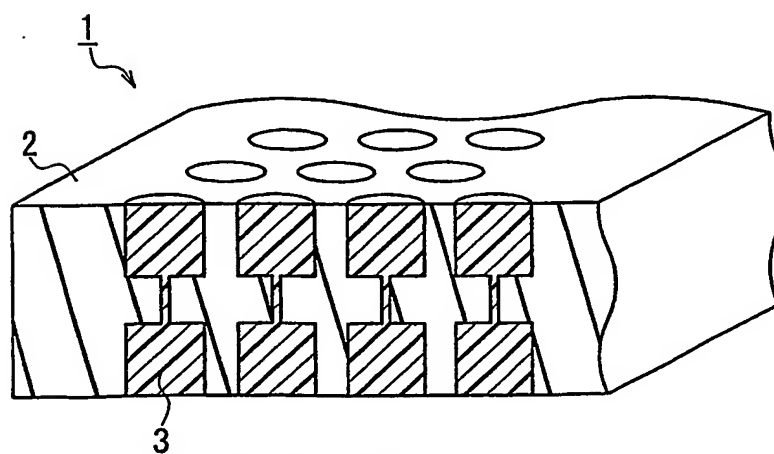


FIG. 16C

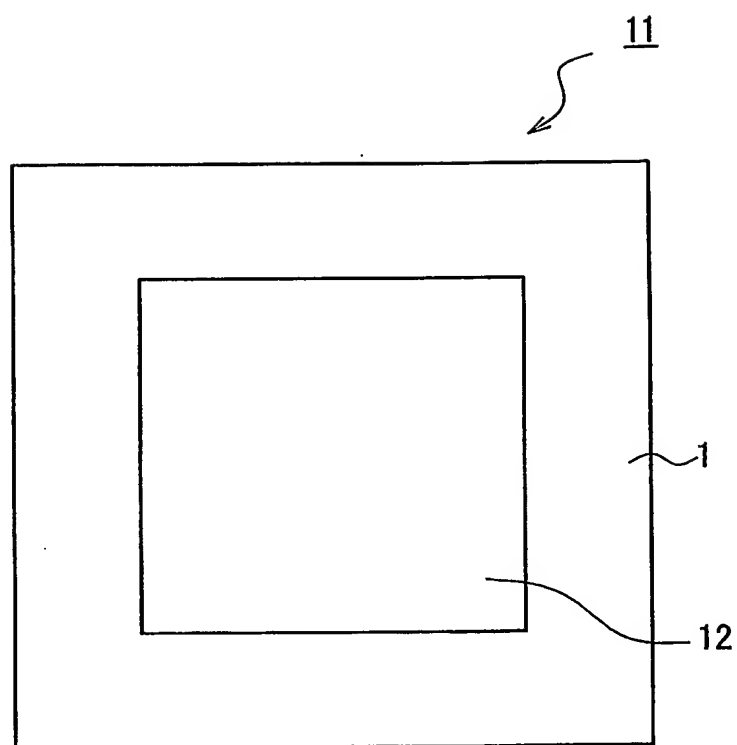


FIG. 17

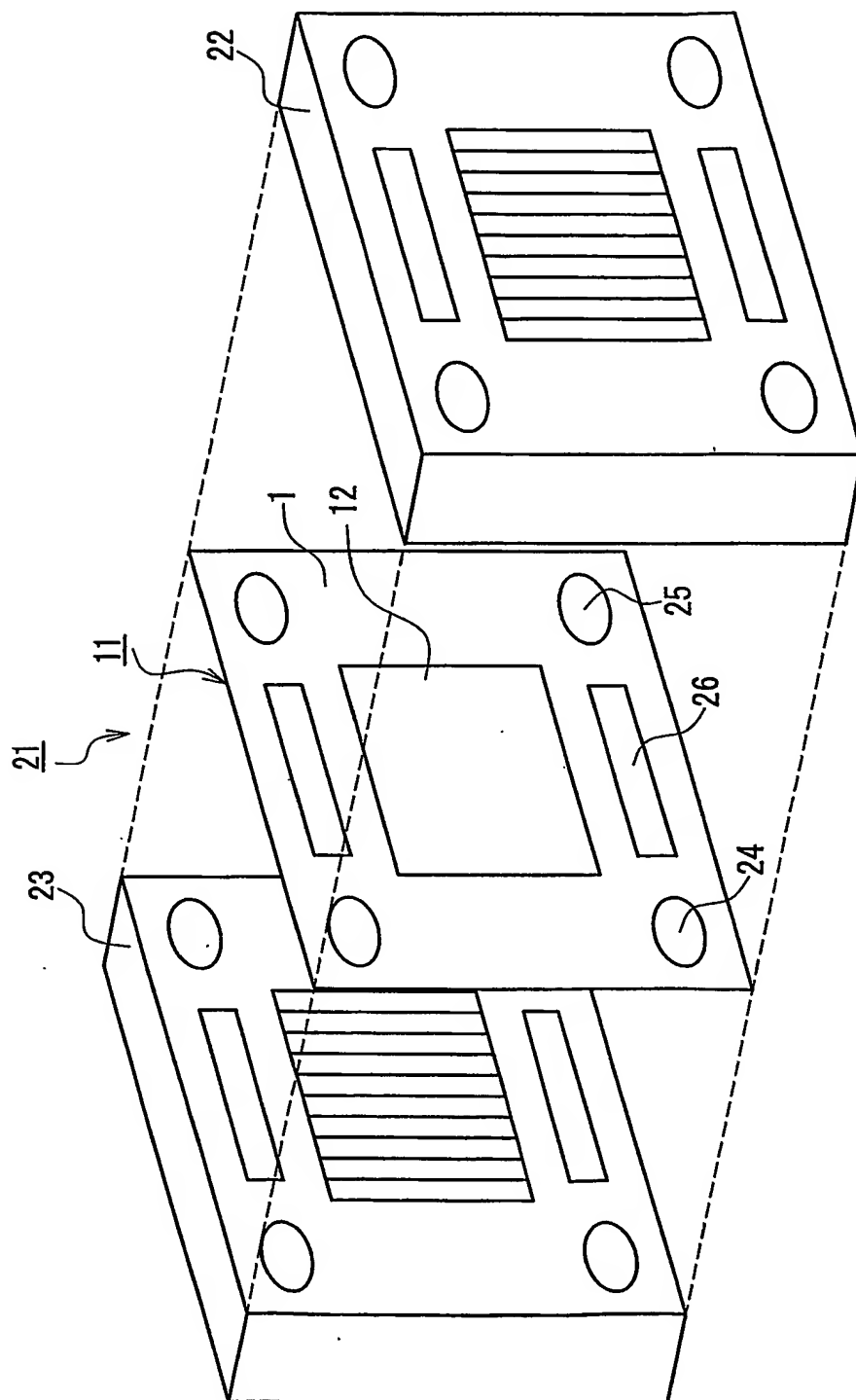


FIG. 18

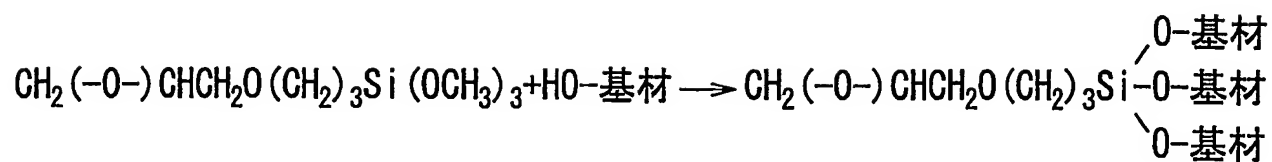


FIG. 19

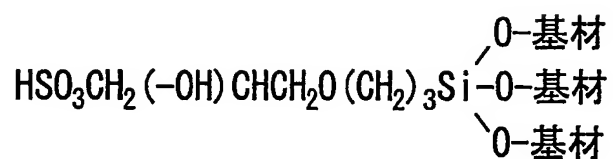


FIG. 20

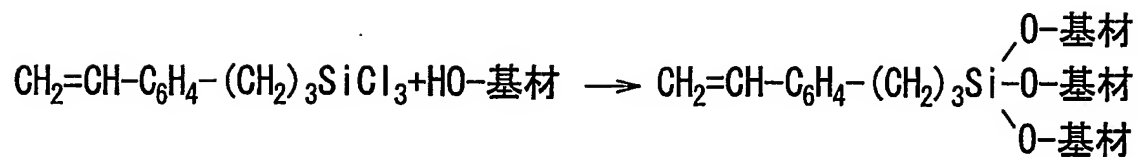


FIG. 21

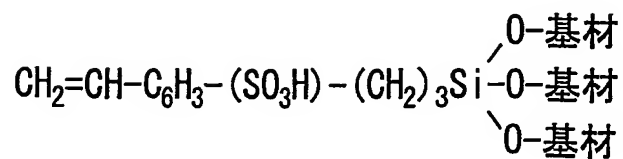


FIG. 22

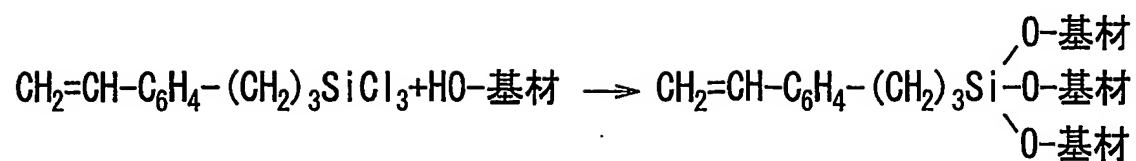


FIG. 23

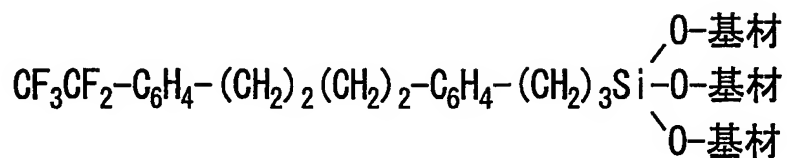


FIG. 24

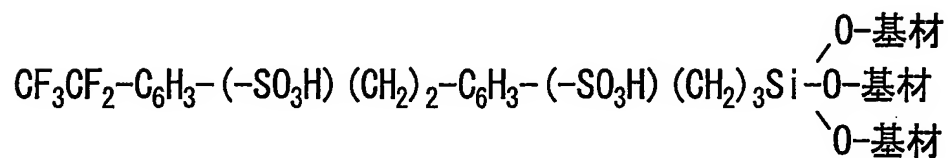


FIG. 25

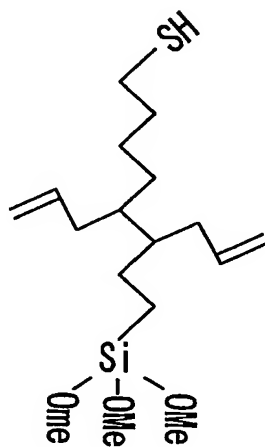


FIG. 26

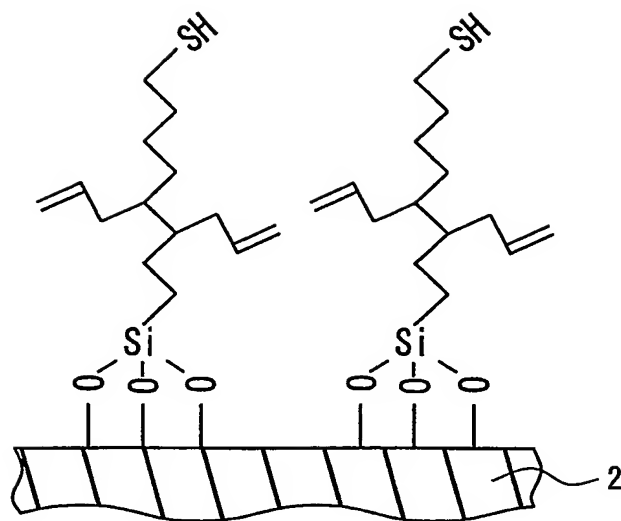


FIG. 27

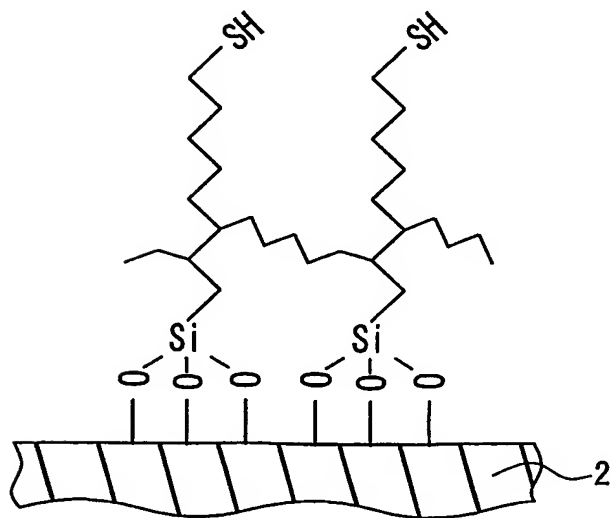


FIG. 28

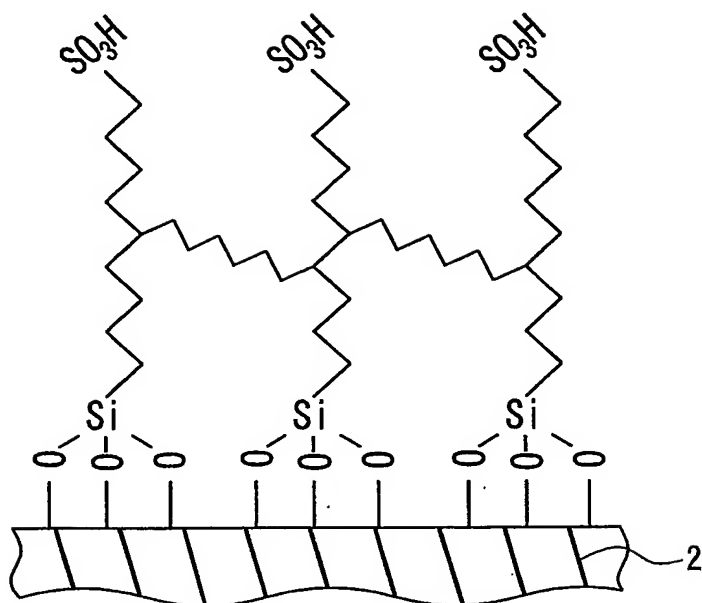


FIG. 29

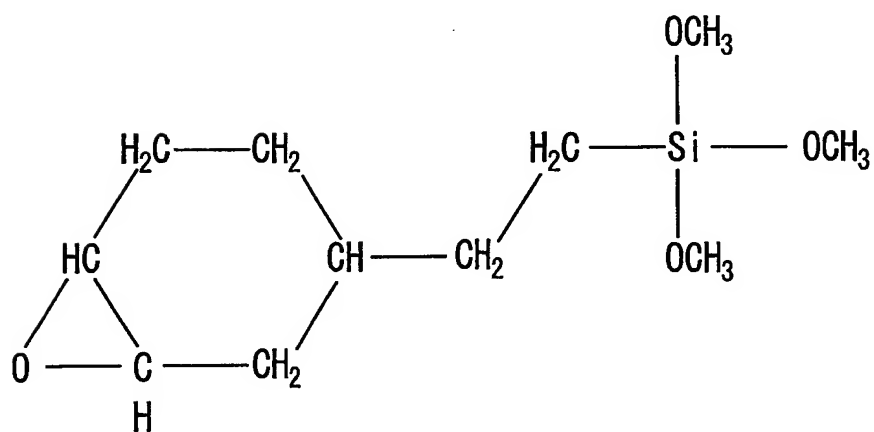


FIG. 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-203576 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	1-33
X	JP 2002-83612 A (Takeo YAMAGUCHI), 22 March, 2002 (22.03.02), Full text (Family: none)	1-33
X	WO 00/54351 A (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 14 September, 2000 (14.09.00), Full text (Family: none)	1-33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2003 (05.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90/13593 A (W.L.GORE & ASSOCIATES, INC.), 15 November, 1990 (15.11.90), Claims 1 to 44 & US 5094895 A & JP 4-507112 A	1-30
A	JP 6-29032 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 February, 1994 (04.02.94), (Family: none)	1-33
A	JP 11-339827 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 December, 1999 (10.12.99), (Family: none)	1-33
E,X	JP 2003-263999 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 19 September, 2003 (19.09.03), (Family: none)	1-33

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H 0 1 M 8 / 0 2, H 0 1 M 8 / 1 0, H 0 1 B 1 / 0 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H 0 1 M 8 / 0 2, H 0 1 M 8 / 1 0, H 0 1 B 1 / 0 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-203576 A (株式会社豊田中央研究所) 2002. 07. 19、全文 (ファミリーなし)	1-33
X	JP 2002-83612 A (山口猛央) 2002. 03. 22、全文 (ファミリーなし)	1-33
X	WO 00/54351 A (株式会社先端科学技術インキュベーションセンタ ー) 2000. 09. 14、全文 (ファミリーなし)	1-33

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 2 . 0 3

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴



4 X

9 2 7 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 90/13593 A (W.L.GORE & ASSOCIATES, INC) 1990.11.15, claim 1-44 & US 5094895 A & JP 4-507112 A	1-30
A	JP 6-29032 A (住友電気工業株式会社) 1994.02.04 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 11-339827 A (松下電器産業株式会社) 1999.12.10 (ファミリーなし)	1-33
EX	JP 2003-263999 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.09.19 (ファミリーなし)	1-33